

Résonance paramagnétique électronique de radicaux tri- et tétra-coordonnés des groupes IV et V

THÈSE

présentée à la Faculté des sciences
de l'Université de Genève
pour obtenir le grade de docteur ès sciences, mention chimique

par
Théo BERCLAZ
de Randogne (Valais)

Thèse N° 1890

GENÈVE
Imprimerie Nationale
1978



Digitized by the Internet Archive
in 2026

Résonance paramagnétique électronique de radicaux tri- et tétra-coordonnés des groupes IV et V

THÈSE

présentée à la Faculté des sciences
de l'Université de Genève
pour obtenir le grade de docteur ès sciences, mention chimique

par
Théo BERCLAZ
de Randogne (Valais)

Thèse N° 1890

GENÈVE
Imprimerie Nationale
1978

La faculté des sciences, sur le préavis de Messieurs E.A.C. LUCKEN,
professeur ordinaire et M. GEOFFROY, professeur assistant
(Département de chimie-physique) codirecteurs de thèse et
J. RONCIN, professeur (Université de Paris-sud).....

autorise l'impression de la présente thèse, sans exprimer d'opinion sur les
propositions qui y sont énoncées.

GENÈVE, le 2 novembre

19 78

Le Doyen :

Thèse

---1890---

B. Levrat

Bernard LEVRAT



Les travaux reportés dans cette thèse ont été effectués dans les laboratoires du Département de Chimie Physique de l'Université de Genève, sous la codirection des Professeurs E.A.C. Lucken et M. Geoffroy.

J'exprime toute ma reconnaissance au Professeur E.A.C. Lucken, de m'avoir confié cette recherche et de m'avoir fait bénéficier, au cours de ce travail, de sa très grande expérience.

Je tiens à remercier particulièrement le Professeur M. Geoffroy, dont la disponibilité et les conseils ont grandement contribué à la bonne marche de ma recherche.

Je remercie également le Docteur J. Roncin, de Paris, d'avoir bien voulu faire partie du jury.

Qu'il me soit enfin permis d'adresser un merci chaleureux, d'une part à Mme C. Lecomte, pour la synthèse des divers produits étudiés, et d'autre part, à M. J. Diolot, pour sa collaboration efficace et permanente en matière d'appareillage.

TABLE DES MATIERES

I INTRODUCTION

II PARTIE THEORIQUE

1. L'HAMILTONIEN DE SPIN ET SA RESOLUTION	4
2. PARAMETRES R.P.E.	
2.1. Le tenseur spectroscopique g	16
2.2 Interaction hyperfine avec le noyau portant l'électron célibataire	18
2.3 Interaction hyperfine avec un noyau en α	20
3. PARAMETRES MOLECULAIRES	
3.1 Densité de spin	21
3.2 Angles de liaison	24

III PARTIE EXPERIMENTALE GENERALE

1. CHOIX DE LA METHODE	25
2. SUBSTANCES ET MONOCRISTAUX	
3. GENERATION DES RADICAUX	26
4. SPECTROMETRE R.P.E.	27
5. DETERMINATION DES TENSEURS	

IV RADICAUX TRICOORDONNES

1. RADICAUX TRICOORDONNES DU GROUPE IV	
1.1 Le radical $(C_6D_5)_3^{13}\dot{C}$	33
1.2 Le radical $Ph_3S\dot{n}$	41
2. RADICAUX TRICOORDONNES DES GROUPES VOISINS	
2.1. Un radical du groupe V : $Ph_3\dot{P}^+$	52
2.2 Un radical du groupe III : $Ph_3P\dot{B}H_2$	58

3. DISCUSSION : CONFORMATION DES RADICAUX TRICOORDONNES	70
3.1 Les radicaux tricoordonnés du groupe IV	70
3.2 Le radical $\text{Ph}_3\dot{\text{P}}^+$, comparaison avec les éléments des groupes voisins	73
3.3 Le radical $\text{Ph}_3\text{P}\dot{\text{B}}\text{H}_2$	77
4. CONCLUSION	78
 V <u>RADICAUX TETRACOORDONNES DU GROUPE V</u>	 80
1. INTRODUCTION	
2. RADICAUX PHOSPHORANYLES	82
2.1 Le radical $\text{Ph}_3\text{P}^-\text{Cl}$	83
2.2 Le radical $\text{Ph}_3\text{P}^-\text{Br}$	88
3. UN RADICAL ARSANYLE : $\text{Ph}_3\text{As}^-\text{Cl}$	93
4. DISCUSSION : CONFORMATION DES RADICAUX DE TYPE PHOSPHORANYLE	99
 VI <u>RADICAUX AYANT UNE COORDINATION DIFFERENTE DE 3 ou 4</u>	
1. LE RADICAL $\text{Ph}_2\dot{\text{P}}$	108
2. LE RADICAL Ph_5Sn	120
 VII <u>CONCLUSION</u>	 131
<u>APPENDICE</u>	133
<u>BIBLIOGRAPHIE</u>	135

I INTRODUCTION

Même si la démonstration de l'existence d'un radical instable, impliqué dans un système organométallique du type $ML + R^{\bullet} \rightleftharpoons RML$, date du début du siècle (expériences de Paneth sur la pyrolyse de $PbMe_4$ et la réaction de $Me^{\bullet}$ avec Zn, Pb, Sb, Bi ou Be / 1 /), la chimie des radicaux organométalliques fut grandement négligée jusqu'à la dernière décennie. Seuls y prêtèrent une certaine attention les chimistes se consacrant aux études cinétiques des gaz. C'est à partir de telles études, d'ailleurs, que fut déduite l'existence de radicaux organométalliques tels que $HgMe^{\bullet}$, $PbMe_3^{\bullet}$ ou $SbMe_2^{\bullet}$ / 2 / . L'instabilité de ces radicaux rend toutefois difficile leur investigation par les méthodes spectroscopiques traditionnelles.

La résonance paramagnétique électronique (R.P.E.) , basée sur les propriétés magnétiques de l'électron célibataire est particulièrement adaptée à l'étude de telles substances. En effet, cette méthode permet, dans des cas favorables :

- a) la détection d'une faible quantité de radicaux
- b) la distinction entre divers radicaux et leur identification.
- c) la détermination de la géométrie du radical et de sa structure électronique.

Ces dernières années, l'amélioration des techniques de génération et de piégeage des radicaux a permis d'apporter la preuve de l'existence d'espèces radicalaires longtemps suspectées.

Le but de ce travail a été

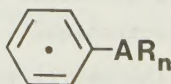
1) de piéger, dans des matrices cristallines, des radicaux, localisés sur des hétéroatomes des groupes IV et V , par exposition aux radiations ionisantes de monocristaux de composés organométalliques de ces deux groupes

2) d'analyser les divers spectres, d'obtenir les tenseurs spectroscopiques g et de couplage hyperfin avec le noyau de l'hétéroatome central, et , éventuellement dans les cas favorables, d'obtenir le tenseur d'interaction hyperfine avec les ligandes (Cl, Br, P)

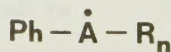
3) de déterminer la configuration électronique du radical piégé, donc sa conformation, et, lorsque la structure cristalline est connue, de relier les directions des valeurs principales des tenseurs R.P.E. aux directions connues dans la maille cristalline.

Nous avons particulièrement porté notre attention sur les problèmes suivants :

1) de savoir si lors de l'irradiation de substances organiques contenant des groupes phényliques, l'électron non-apparié était délocalisé sur les noyaux phényliques (I) ou localisé dans une orbitale de l'hétéroatome central (II)



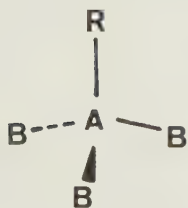
I



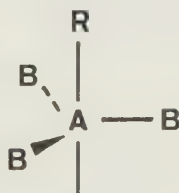
II

2) de déterminer si les radicaux tricoordonnés du type $\dot{A}B_3$ sont plans (symétrie D_{3h}) ou pyramidaux (sym. C_{3v}), et plus particulièrement la variation du caractère pyramidal pour les radicaux $Ph_3\dot{A}$ ($A=C, Si, Ge, Sn$)

3) d'étudier la conformation des radicaux tétra-coordonnés $(AB_3R)^\cdot$, dits de type phosphoranyle, au sujet desquels les avis concernant la conformation sont généralement partagés entre une structure tétraédrique (III) et une structure de type bipyramide trigonale (IV) .



III



IV

II PARTIE THEORIQUE

1. L'HAMILTONIEN DE SPIN ET SA RESOLUTION

1.1. Vue générale

Un spectre de résonance paramagnétique électronique mesure l'énergie absorbée pendant l'inversion du spin associé à un électron non-apparié dans un champ magnétique. L'énergie d'un radical dans un champ magnétique peut s'écrire

$$H = H_0 + H'$$

où H_0 est l'hamiltonien représentant l'énergie cinétique et potentielle des électrons, attraction noyau-électron, répulsion des noyaux (en l'absence de champ)

et H' est l'hamiltonien représentant les autres énergies, principalement celle due à la présence du champ magnétique (env. 10^4 fois plus petite)

Les ordres de grandeur de H_0 et H' nous permettent de résoudre le problème en considérant H' comme une perturbation de l'hamiltonien H_0 .

Abragam et Pryce / 3 / ont montré que la perturbation magnétique peut être exprimée par un opérateur ne dépendant que des opérateurs de spin électronique et nucléaire : c'est l'hamiltonien de spin.

1.2. Hamiltonien de spin

Considérons un radical possédant un spin électronique S , un noyau de spin nucléaire I , et placé dans un champ magnétique homogène.

L'hamiltonien de spin d'un tel système devra rendre compte des diverses interactions suivantes :

1. Interaction entre le moment magnétique du spin électronique et le champ magnétique : interaction Zeemann électronique

$$H_1 = \beta \underline{S} \underline{\bar{g}} \underline{H} \quad (\text{II.1})$$

où β = magnéton de Bohr
 $\underline{\bar{g}}$ = un tenseur, généralement anisotrope, rendant compte du couplage du spin de l'électron et de son moment orbital avec le champ magnétique extérieur

2. Interaction entre le moment magnétique de spin nucléaire et le champ magnétique : interaction Zeemann nucléaire

$$H_2 = - g_N \beta_N \underline{H} \underline{I} \quad (\text{II.2})$$

où β_N = magnéton de Bohr nucléaire
 g_N = facteur spectroscopique, considéré isotrope (son anisotropie est généralement faible)

3. Interaction entre le moment magnétique de spin nucléaire et le moment magnétique de spin élec-

tronique : interaction hyperfine

$$H_3 = \underline{I} \underline{\bar{A}} \underline{S} \quad (\text{II.3})$$

où $\underline{\bar{A}}$ est un tenseur, anisotrope, que l'on peut décomposer en

a) une partie isotrope a $\underline{I} \underline{S}$

b) une partie anisotrope $\underline{I} \underline{\bar{\tau}} \underline{S}$ où $\text{Tr}(\tau)=0$
avec évidemment

$$\underline{\bar{A}} = a \cdot \underline{1} + \underline{\bar{\tau}}$$

4. Interaction entre le moment électrique quadripolaire du noyau avec le gradient de champ électrique créé par les électrons : interaction quadripolaire

$$H_4 = \underline{I} \underline{\bar{P}} \underline{I} \quad (\text{II.4})$$

où $\underline{\bar{P}}$ est un tenseur anisotrope

L'hamiltonien global est donné par la somme des interactions que nous venons de décrire

$$H = \beta \underline{S} \underline{\bar{g}} \underline{H} - g_N \beta_N \underline{H} \underline{I} + \underline{I} \underline{\bar{A}} \underline{S} + \underline{I} \underline{\bar{P}} \underline{I}$$

(II.5)

1.3. Résolution de l'hamiltonien de spin

Les états propres de l'hamiltonien de spin ne sont généralement pas accessibles analytiquement. La méthode générale de calcul, consistant en la diagonalisation numérique directe de la matrice représentative de cet hamiltonien, demande des temps de calculs considérables, ce qui rend impossible toute optimisation des résultats par cette seule méthode. Dans ce but, parallèlement à un calcul de diagonalisation directe, nous avons utilisé une méthode de perturbation de deuxième ordre / 4 /.

Dans le paragraphe suivant, nous allons écrire les termes de la matrice rendant compte de l'hamiltonien (II.5), ceci pour un radical comportant un seul électron non-apparié et deux noyaux magnétiques de spin non nuls, en négligeant toutefois l'interaction quadripolaire (II.4).

- Termes de la matrice représentant l'hamiltonien de spin (interaction avec deux noyaux)

Dans le système de laboratoire (x,y,z) , l'hamiltonien H_1 prend la forme

$$H_1 = \beta H_0 \underline{S} \cdot \underline{\bar{g}} \underline{k} = \beta H_0 (X \underline{S}_x + Y \underline{S}_y + Z \underline{S}_z) \quad (\text{II.6})$$

où $\underline{k}$ est un vecteur unité dirigé dans la direction de H_0

$$\text{et } X = g_{xx} k_x + g_{xy} k_y + g_{xz} k_z$$

$$Y = g_{yx} k_x + g_{yy} k_y + g_{yz} k_z$$

$$Z = g_{zx} k_x + g_{zy} k_y + g_{zz} k_z$$

Dans la base des fonctions propres de $\underline{S}_z$, l'hamiltonien H_1 peut s'écrire

$$H_1 = \frac{1}{2} \beta H_0 \begin{bmatrix} Z & X - iY \\ X + iY & -Z \end{bmatrix}$$

$$\text{le facteur } g \text{ valant : } g = (X^2 + Y^2 + Z^2)^{\frac{1}{2}}$$

Le facteur g est une fonction plutôt compliquée des différents g_{ij} et k_i . Cette complexité provient du fait que la direction du champ magnétique H_0 ne coïncide pas avec l'axe de quantification z pour lequel l'opérateur $\underline{S}_z$ est représenté par une matrice diagonale.

Les solutions du système ci-dessus s'écrivent

$$E_+ = \frac{1}{2} g \beta H_0 \quad \text{et} \quad E_- = -\frac{1}{2} g \beta H_0$$

les fonctions d'onde propres correspondantes pouvant être écrites de la manière suivante :

$$\langle \psi_+ | = \alpha \langle \frac{1}{2} | + \gamma \langle -\frac{1}{2} |$$

$$\langle \psi_- | = \gamma^* \langle \frac{1}{2} | + \alpha^* \langle -\frac{1}{2} |$$

Il est possible d'évaluer les coefficients α et γ à partir de l'équation

$$\begin{bmatrix} Z & X - iY \\ X + iY & -Z \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \alpha \\ \gamma \end{bmatrix} = \pm g \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \alpha \\ \gamma \end{bmatrix}$$

les signes + et - correspondant respectivement à E_+ , E_- , d'où l'on obtient

$$\alpha = \frac{X - iY}{[2 g (g - Z)]^{\frac{1}{2}}} \quad \gamma = \frac{g - Z}{[2 g (g - Z)]^{\frac{1}{2}}}$$

Les coefficients α et γ ainsi décrits définissent une matrice unitaire

$$M = \begin{bmatrix} \alpha & -\gamma^* \\ \gamma & \alpha^* \end{bmatrix}$$

qui diagonalise l'hamiltonien H_1 . On utilise cette matrice unitaire pour transformer les opérateurs de spin $\underline{S}_i$ de leur représentation $\langle \frac{1}{2} |, \langle -\frac{1}{2} |$, dans la représentation aux valeurs propres $\langle \Psi_+ |, \langle \Psi_- |$:

$$\underline{S}'_i = \underline{M}^{-1} \underline{S}_i \underline{M}$$

Pour notre cas particulier de deux spins nucléaires I_1, I_2 , on choisira alors comme base de la représentation matricielle $(2 \cdot I_1 + 1) \cdot (2 \cdot I_2 + 1)$ fonctions d'onde $\langle \Psi_+, M_{I_1}, M_{I_2} |$ et $(2 \cdot I_1 + 1) \cdot (2 \cdot I_2 + 1)$ fonctions d'onde $\langle \Psi_-, M_{I_1}, M_{I_2}$

Dans cette base, l'hamiltonien global s'écrit alors (si on néglige l'interaction quadripolaire)

$$\begin{aligned} H = & \beta H_O \underline{S}' \cdot \underline{g} \underline{k} - g_1 \beta_N H_O \underline{I_1} \underline{k} + \underline{I_1} A_1 \underline{S}' \\ & - g_2 \beta_N H_O \underline{I_2} \underline{k} + \underline{I_2} A_2 \underline{S}' \end{aligned}$$

Nous avons schématisé dans la figure suivante la matrice résultante, pour le cas particulier où $I_1 = 1/2$ et $I_2 = 3/2$.

		Ψ_+								Ψ_-							
		1/2				-1/2				1/2				-1/2			
		-3/2	-1/2	1/2	3/2	-3/2	-1/2	1/2	3/2	-3/2	-1/2	1/2	3/2	-3/2	-1/2	1/2	3/2
Ψ_+	1/2	-3/2	X	X		X				X	X			X			
		-1/2	X	X	X		X			X	X	X			X		
		1/2		X	X	X		X			X	X	X			X	
		3/2			X	X			X			X	X				X
	-1/2	-3/2	X			X	X			X				X	X		
		-1/2		X		X	X	X			X			X	X	X	
		1/2			X		X	X	X			X			X	X	X
		3/2				X		X	X				X			X	X
Ψ_-	1/2	-3/2	X	X		X				X	X			X			
		-1/2	X	X	X		X			X	X	X			X		
		1/2		X	X	X		X			X	X	X			X	
		3/2			X	X			X			X	X				X
	-1/2	-3/2	X			X	X			X				X	X		
		-1/2		X		X	X	X			X			X	X	X	
		1/2			X		X	X	X			X			X	X	X
		3/2				X		X	X				X			X	X

X termes non nuls

Nous donnons ci-après l'expression analytique de chacun des termes $\langle i|H|j\rangle$ de cette matrice.

A. 16 termes avec Ψ , M_{I1} , M_{I2} constants (termes diagonaux)

Ils sont de la forme générale

$$\begin{aligned} & \langle \Psi_{\pm}^* , M_{I1} , M_{I2} | H | \Psi_{\pm} , M_{I1} , M_{I2} \rangle \\ H_{n,n} = & m_s g \beta_{H_O} + \frac{m_s M_{I1}}{g} (X A1_{xy} + Y A1_{yz} + Z A1_{zz}) \\ & - g_1 \beta_N H_O k_z M_{I1} + \frac{m_s M_{I2}}{g} (X A2_{xy} + \\ & Y A2_{yz} + Z A2_{zz}) - g_2 \beta_N H_O k_z M_{I2} \end{aligned}$$

B. 24 termes avec Ψ et M_{I1} constants

a) 6 de forme générale $\langle \Psi_+^* , M_{I1} , M_{I2} | H | \Psi_+ , M_{I1} , M_{I2}^{-1} \rangle$

$$\begin{aligned} H_{n+1,n} = & (C_2(M_{I2}) / 4g) (X A2_{xx} + Y A2_{xy} + Z A2_{xz}) \\ & + (iC_2(M_{I2}) / 4g) (X A2_{xy} + Y A2_{yy} + Z A2_{yz}) \\ & - (C_2(M_{I2}) / 2) (g_2 \beta_N H_O k_x + i g_2 \beta_N H_O k_y) \end{aligned}$$

b) 6 de forme générale $\langle \Psi_+^* , M_{I1} , M_{I2} | H | \Psi_+ , M_{I1} , M_{I2}^{+1} \rangle$

$$H_{n,n+1} = (H_{n+1,n})^*$$

c) 6 de forme générale $\langle \Psi_-^* , M_{I1} , M_{I2} | H | \Psi_- , M_{I1} , M_{I2}^{-1} \rangle$

$$H_{n+N+1,N+n} = H_{n+1,n} \quad \text{dont on change le signe des termes hyperfins.}$$

d) 6 de forme générale $\langle \Psi_{-}^{*}, M_{I1}, M_{I2} | H | \Psi_{-}, M_{I1}, M_{I2}+1 \rangle$

$$H_{n+N, n+N+1} = (H_{n+N+1, n+N})^{*}$$

C. 16 termes avec Ψ et M_{I2} constants

a) 4 de forme générale $\langle \Psi_{+}^{*}, M_{I1}, M_{I2} | H | \Psi_{+}, M_{I1}-1, M_{I2} \rangle$

$$\begin{aligned} H_{n+N2, n} &= (C_2(M_{I1})/4g) (X A1_{xx} + Y A1_{xy} + Z A1_{xz}) \\ &+ (iC_2(M_{I1})/4g) (X A1_{xy} + Y A1_{yy} + Z A1_{yz}) \\ &- (C_2(M_{I1})/2) (g_1 \beta_N H_O k_x + i g_1 \beta_N H_O k_y) \end{aligned}$$

b) 4 de forme générale $\langle \Psi_{+}^{*}, M_{I1}, M_{I2} | H | \Psi_{+}, M_{I1}+1, M_{I2} \rangle$

$$H_{n, n+N2} = (H_{n+N2, n})^{*}$$

c) 4 de forme générale $\langle \Psi_{-}^{*}, M_{I1}, M_{I2} | H | \Psi_{-}, M_{I1}-1, M_{I2} \rangle$

$$H_{n+N+1, n+N} = H_{n+N2, n} \text{ dont on change le signe des termes hyperfins}$$

d) 4 de forme générale $\langle \Psi_{-}^{*}, M_{I1}, M_{I2} | H | \Psi_{-}, M_{I1}+1, M_{I2} \rangle$

$$H_{n+N, N+N+1} = H_{n, n+N2} \text{ dont on change le signe des termes hyperfins}$$

D. 16 termes avec M_{I1} et M_{I2} constants

a) 8 de forme générale $\langle \Psi_{-}^{*}, M_{I1}, M_{I2} | H | \Psi_{+}, M_{I1}, M_{I2} \rangle$

$$\begin{aligned} H_{n+N,n} = & (M_{I1}/2g) (A1_{xz} R + A1_{yz} U - A1_{zz} X) \\ & + i (M_{I1}/2g) (-A1_{xz} U - A1_{yz} S + A1_{zz} Y) \\ & + (M_{I2}/2g) (A2_{xz} R + A2_{yz} U - A2_{zz} X) \\ & + i (M_{I2}/2g) (-A2_{xz} U - A2_{yz} S + A2_{zz} Y) \end{aligned}$$

b) 8 de forme générale $\langle \Psi_{+}^{*}, M_{I1}, M_{I2} | H | \Psi_{-}, M_{I1}, M_{I2} \rangle$

$$H_{n,n+N} = (H_{n+N,n})^{*}$$

E. 24 termes avec M_{I1} seul constant

a) 6 de forme générale $\langle \Psi_{-}^{*}, M_{I1}, M_{I2} | H | \Psi_{+}, M_{I1}, M_{I2}-1 \rangle$

$$\begin{aligned} H_{n+N+1,n} = & (C_2(M_{I2})/4g) (A2_{xx} R + 2 A2_{xy} U - A2_{xz} X \\ & + A2_{yy} S - A2_{yz} Y) \\ & + (iC_2(M_{I2})/4g) (-A2_{xx} U + A2_{xy} R - A2_{xy} S \\ & + A2_{xz} Y + A2_{yy} U - A2_{yz} X) \end{aligned}$$

b) 6 de forme générale $\langle \Psi_{+}^{*}, M_{I1}, M_{I2} | H | \Psi_{-}, M_{I1}, M_{I2}+1 \rangle$

$$H_{n,n+N+1} = (H_{n+N+1,n})^{*}$$

c) 6_de_forme_générale $\langle \psi_-^* , M_{I1} , M_{I2} | H | \psi_+ , M_{I1} , M_{I2}^{+1} \rangle$

$$H_{n+N,n+1} = (C_1(M_{I2})/4g) (A2_{xx}R - A2_{xz}X - A2_{yy}S + A2_{yz}Y) \\ + i(C_1(M_{I2})/4g) (-A2_{xx}U - A2_{xy}R - A2_{xy}S \\ + A2_{xz}Y - A2_{yy}U + A2_{yz}X)$$

d) 6_de_forme_générale $\langle \psi_+^* , M_{I1} , M_{I2} | H | \psi_- , M_{I1} , M_{I2}^{-1} \rangle$

$$H_{n+1,n+N} = (H_{n+N,n+1})^*$$

F. 16 termes avec M_{I2} seul constant

a) 4_de_forme_générale $\langle \psi_-^* , M_{I1} , M_{I2} | H | \psi_+ , M_{I1}^{-1} , M_{I2} \rangle$

$$H_{n+N+N2,n} = (C_2(M_{I1})/4g) (A1_{xx}R + 2 A1_{xy}U - A1_{xz}X \\ + A1_{yy}S - A1_{yz}Y) \\ + i(C_2(M_{I1})/4g) (-A1_{xx}U + A1_{xy}R - A1_{xy}S \\ + A1_{xz}Y + A1_{yy}U - A1_{yz}X)$$

b) 4_de_forme_générale $\langle \psi_-^* , M_{I1} , M_{I2} | H | \psi_+ , M_{I1}^{+1} , M_{I2} \rangle$

$$H_{n+N,n+N2} = (C_1(M_{I1})/4g) (A1_{xx}R - A1_{xz}X - A1_{yy}S + A1_{yz}Y) \\ + i(C_1(M_{I1})/4g) (-A1_{xx}U - A1_{xy}R - A1_{xy}S \\ + A1_{xz}Y - A1_{yy}U + A1_{yz}X)$$

c) 4 de forme générale $\langle \psi_+^*, M_{I1}, M_{I2} | H | \psi_-, M_{I1}-1, M_{I2} \rangle$

$$H_{n+N2, n+N} = (H_{n+N, n+N2})^*$$

d) 4 de forme générale $\langle \psi_+^*, M_{I1}, M_{I2} | H | \psi_-, M_{I1}+1, M_{I2} \rangle$

$$H_{n, n+N+N2} = (H_{n+N+N2, n})^*$$

avec les définitions suivantes :

$$N1 = 2 \cdot I1 + 1$$

$$N2 = 2 \cdot I2 + 1$$

$$N = N1 \cdot N2$$

$$C_1(M_{Ii}) = (Ii(Ii+1) - M_{Ii}(M_{Ii}+1))^{\frac{1}{2}}$$

$$C_2(M_{Ii}) = (Ii(Ii+1) - M_{Ii}(M_{Ii}-1))^{\frac{1}{2}}$$

$$R = \frac{x^2 - y^2 - (g-z)^2}{g(g-z)}$$

$$S = \frac{y^2 - x^2 - (g-z)^2}{2(g-z)^2}$$

$$U = \frac{x \cdot y}{(g-z)}$$

2. PARAMETRES R.P.E.

2.1. Le tenseur spectroscopique g

Comme nous l'avons brièvement mentionné au paragraphe 1.2, ce tenseur rend compte de l'interaction entre le champ magnétique et l'électron par l'intermédiaire des moments magnétiques de spin et des moments magnétiques orbitaux.

Pour des systèmes de géométrie peu élevée, ce qui est le cas de la plupart des molécules organiques, on s'attend à un tenseur $\bar{g}$ isotrope, dont les valeurs principales ne sont pas trop éloignées de la valeur de l'électron libre : $g_e = 2.0023$. On dit que le moment orbital est bloqué.

Cependant, Stone / 5 / a montré que pour les molécules polynucléaires, existait une faible dépendance de l'énergie Zeemann électronique avec l'orientation du champ magnétique. Pour cela, il admet que l'on peut décrire l'état fondamental et les états excités d'une molécule par des doublets composés de fonctions spin-orbitales monoélectroniques. Les composantes du tenseur g sont données par

$$g_{ii} = g_e + \sum_{n \neq p} \sum_k \frac{\langle \psi_p | \underline{L}_k^i | \psi_n \rangle \langle \psi_n | \lambda_k(r_k) | \underline{L}_k^i | \psi_p \rangle}{E_p - E_n} \quad (\text{II.7})$$

où ψ_p et ψ_n sont les orbitales moléculaires respectivement de l'état fondamental et de l'état excité,

$\lambda_k(r_k)$ est l'opérateur de couplage spin-orbite de l'atome k.

Si on développe les orbitales moléculaires en combinaisons linéaires d'orbitales atomiques du type

$$\psi_p = \sum_i c_{ip} |\chi_i^1\rangle$$

on obtient pour les termes de $\bar{g}$ (en négligeant les recouvrements entre orbitales d'atomes différents)

$$g_{ii} = g_e + 2 \sum_{n \neq p} \frac{\sum_{k'} c_{k'p}^* c_{k'n} \langle \chi_k^p | L_k^i | \chi_k^n \rangle \sum_k c_{kp}^* c_{kn} \langle \chi_k^n | L_k^i | \chi_k^p \rangle}{E_p - E_n}$$

Dans notre cas, où le spin électronique est délocalisé sur plusieurs atomes (en particulier les noyaux benzéniques), une telle détermination précise des termes du tenseur de $\bar{g}$ serait hasardeuse. Dans ce cas, on se contente pratiquement toujours d'un examen qualitatif permettant, à partir des variations des valeurs propres de $\bar{g}$, de discuter la structure du radical considéré.

Pour les radicaux étudiés dans ce travail, seule la présence d'un hétéroatome engendre des valeurs principales de $\bar{g}$ s'écartant sensiblement de la valeur de 2.0023 (écart dû à un couplage spin-orbite grand).

2.2. Interaction hyperfine avec le noyau portant l'électron non-apparié

L'interaction hyperfine s'exprime (Eq.II.3) par un tenseur $\bar{\bar{A}}$ rendant compte des couplages entre spin électronique et spin nucléaire. On peut décomposer ce tenseur en deux parties :

*** Interaction anisotrope

Représentée par le tenseur $\bar{\bar{\tau}}$, elle rend compte des interactions de type classique de deux dipôles, et dépend, par conséquent, de l'orientation mutuelle de ces dipôles :

$$\tau = g_e g_N \beta_e \beta_N \langle r^{-3} \rangle \left[\frac{3 (\underline{I} \cdot \underline{r}) (\underline{S} \cdot \underline{r})}{r^2} - \underline{I} \cdot \underline{S} \right] \quad (\text{II.8})$$

Pour un électron dans une orbitale p dirigée selon oz, les valeurs principales de τ sont données par

$$\tau_{xx} = - (2/5) g_e \beta_e g_N \beta_N \langle r^{-3} \rangle = - B_0$$

$$\tau_{yy} = - (2/5) g_e \beta_e g_N \beta_N \langle r^{-3} \rangle = - B_0$$

$$\tau_{zz} = + (4/5) g_e \beta_e g_N \beta_N \langle r^{-3} \rangle = 2 B_0$$

Lorsque l'orbitale contenant l'électron célibataire possède la symétrie sphérique au niveau du noyau (orbitale s), cette interaction est nulle. Le couplage sera donc d'autant plus grand que le caractère p ou d de l'orbitale sera élevé.

*** Interaction isotrope

L'orbitale s est la seule dont la valeur de la fonction soit non nulle au niveau du noyau. Ceci donne naissance à une interaction dite de contact (ou de Fermi) directement proportionnelle à la probabilité de trouver l'électron au niveau du noyau. La grandeur du couplage isotrope sera donc proportionnelle au caractère s de l'orbitale atomique du noyau considéré et participant à la construction de l'orbitale moléculaire contenant l'électron célibataire.

Ce couplage peut être exprimé par la relation

$$a_N = \frac{8\pi}{3} \gamma_e \gamma_N |\Psi(0)|^2$$

où γ_e , γ_N sont les rapports gyromagnétiques respectivement électronique et nucléaire

$|\Psi(0)|^2$ est la densité de probabilité de trouver l'électron sur le noyau

Un peu paradoxalement, même un électron dans une orbitale p peut donner naissance à un couplage isotrope. Deux modèles sont généralement utilisés pour rendre compte de ce phénomène

- le premier consiste à dire que l'électron célibataire polarise les électrons des couches s, ce qui crée une densité de spin non-nulle au niveau du noyau (polarisation des couches internes)

- le deuxième est d'expliquer que l'on ne peut décrire l'état fondamental à l'aide d'une seule configuration électronique, mais que d'autres configurations contribuent également à cet état (interaction de configuration).

2.3. Interaction hyperfine avec un noyau en α

La structure hyperfine du spectre R.P.E. peut également dépendre d'atomes directement liés à celui qui porte l'électron célibataire. La recherche de formulation théorique d'un tel couplage a surtout été faite dans le domaine des radicaux hydrocarbonnés afin d'expliquer le couplage des protons en α . Cette interaction se décompose également en une partie isotrope et une autre anisotrope.

*** Interaction isotrope

Les considérations de symétrie et l'interprétation "stricto sensu" du couplage isotrope (ou de contact) prévoient un couplage nul entre un électron célibataire localisé dans une orbitale $2p_z$ d'un carbone et le noyau d'hydrogène aliphatique attaché à cet atome.

L'expérience prouve en fait l'existence d'un tel couplage, que l'on explique

- soit par le phénomène de polarisation de spin : la structure électronique favorisée est celle qui place dans les orbitales sp^2 du carbone la densité de spin parallèle au spin de l'électron célibataire, ce qui, selon Pauli, fait apparaître une densité de spin opposé dans l'orbitale $1s$ de l'hydrogène, expliquant ainsi qualitativement le couplage / 6 /

- soit en termes d'orbitales moléculaires, par interaction de configuration entre l'état fondamental et un état excité / 7 /.

*** Interaction anisotrope

Elle est phénoménologiquement tout à fait semblable au couplage vu précédemment (par. 2.2.) : interaction de type classique de deux dipôles.

Toutefois le calcul des différents éléments du tenseur n'est guère simple. Mc Connell et Strathdee / 8 / ont développé ce calcul dans le cas du couplage d'un hydrogène en α . Le résultat obtenu est fonction d'un paramètre dépendant de la longueur de liaison et de la charge nucléaire effective.

3. PARAMETRES MOLECULAIRES

3.1. Densité de spin

Nous avons vu que la "présence" de l'électron célibataire dans une orbitale s donne naissance à une interaction isotrope, tandis que l'électron dans une orbitale p entraîne une interaction anisotrope.

L'interaction isotrope est donnée par la relation vue au paragraphe 2.2. :

$$a_{iso} = (8\pi/3) g_e \beta_e g_N \beta_N |\Psi(0)|^2$$

Il est possible, à partir d'une telle relation, de calculer la constante de couplage isotrope A_{iso} pour un électron se trouvant dans une orbitale s d'un atome considéré. Les paramètres atomiques $|\Psi(0)|^2$ estimés par Froese / 9 / ont été corrigés par la méthode de Mackey et Wood / 10 / pour prendre en

considération les effets relativistes :

$$A_{iso}^* = A_{iso} \cdot \gamma$$

$$\text{avec } \gamma = 1 + 3.76 \cdot 10^{-6} \cdot Z^3$$

où Z : numéro atomique

De même, pour le couplage anisotrope, il est possible d'évaluer théoriquement

$$\langle r^{-3} \rangle_p = \int (f(r^2)/r^3) r^2 dr$$

par un calcul de type Hartree-Fock.

Effectués par Froese / 9 / et Watson et Freeman / 11 /, de tels calculs ont donnés des valeurs de $2B_0$ satisfaisantes pour les atomes des deux premières rangées du tableau périodique.

Cependant Barnes et Smith / 12 / ont proposé des valeurs de $\langle r^{-3} \rangle_p$ semi-empiriques, tirées des spectres atomiques, qui sont nettement meilleures pour les éléments plus lourds.

Par souci d'uniformité, nous nous sommes toujours servis des valeurs de $2B_0^*$ déterminées avec les paramètres de Barnes et Smith. (cf. tableau II.1)

Si on considère que l'orbitale moléculaire occupée par l'électron célibataire est construite à partir d'une orbitale hybride sp^n de cet atome, on peut écrire

$$c_s^2 = \frac{a_{iso}}{A_{iso}^*} \quad \text{et} \quad c_p^2 = \frac{2B_0}{2B_0^*}$$

Ceci nous permet, à partir des constantes de couplage isotrope et anisotrope d'un radical, d'estimer le taux d'occupation des orbitales par l'électron célibataire, c' est à dire la densité de spin.

Tableau II.1

NOYAU	ABOND, NAT.	I	A _{ISO}	2B _O	λ (cm ⁻¹)
¹¹ B	80 %	3/2	724 G	30 G	11
¹⁰ B	20	3			
¹³ C	1	1/2	1130	48	29
²⁹ Si	4.7	1/2	1220	70	149
³¹ P	100	1/2	3680	216	299
³⁵ CL	75	3/2	1710	107	586
³⁷ CL	25	3/2			
⁷³ GE	7.8	9/2	602	31	940
⁷⁵ As	100	3/2	3850	196	1550
⁷⁹ BR	50.5	3/2			2456
⁸¹ BR	49.5	3/2	9754	643	
¹¹⁹ SN	7.67	1/2	11300	639	
¹¹⁷ SN	8.68	1/2			

3.2. Angles de liaison

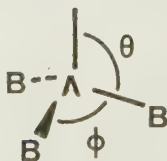
La connaissance de la répartition de la densité de spin permet la détermination des angles entre les liaisons lorsque l'orbitale moléculaire impliquée est une hybride sp^n sur l'atome central. Pour cela, on définit le rapport d'hybridation

$$\lambda^2 = \frac{c_p^2}{c_s^2}$$

A partir de l'orthogonalité des orbitales hybrides sp^n , Coulson / 13 / a montré que pour une molécule AB_3 , de symétrie C_{3v} , on pouvait exprimer les angles ϕ et θ en fonction de λ^2 :

$$\cos \phi = 1/2 (3\cos^2 \theta - 1)$$

$$\phi = \arccos \left(\frac{1.5}{2\lambda^2 + 3} - 1/2 \right)$$



III PARTIE EXPERIMENTALE GENERALE

1. CHOIX DE LA METHODE

Les études de radicaux organiques se font fréquemment en solution, en phase amorphe ou en phase polycristalline. Plus rares sont les applications de la technique du monocristal, car cette technique ne manque pas de difficultés, la première étant évidemment de pouvoir obtenir à l'état monocristallin la substance à étudier. De plus l'existence, dans la maille cristalline, de plusieurs sites radicalaires peut rapidement provoquer une multiplication des signaux rendant vaine toute analyse.

Pourtant, la méthode du monocristal est la seule permettant d'obtenir tous les éléments des tenseurs spectroscopiques g et de couplage hyperfin, et partant, de connaître la structure électronique du radical. En outre, lorsque la structure cristalline de la substance est connue, la comparaison des directions cristallographiques permet souvent d'utiles observations quant à la nature du radical piégé et de son orientation dans la maille cristalline.

Ceci nous a conduits à choisir la technique du piégeage des radicaux dans un monocristal, sans négliger parfois l'intérêt que peut représenter la connaissance du spectre de poudre (phase polycristalline).

2. SUBSTANCES ET MONOCRISTAUX

Les diverses substances étudiées ont été soit préparées en laboratoire, soit directement achetée dans le commerce,

leur identité et leur pureté étant vérifiées par les méthodes traditionnelles (point de fusion, spectre RMN, spectre de masse).

Les monocristaux ont été obtenus par lente évaporation d'une solution saturée de la substance à cristalliser. Pour chacune des substances, les conditions optimales ont été trouvées empiriquement en agissant sur différents facteurs :

- choix du solvant (en fonction de la solubilité du produit
- volatilité du solvant
- température de la solution
- sensibilité à la lumière, etc.

Le but recherché était d'obtenir des arêtes et des faces régulières et bien marquées, afin de pouvoir orienter de manière très précise le cristal en fonction de sa morphologie.

3. GENERATION DE RADICAUX

Les manières de produire des radicaux sont multiples: voies chimiques, électrochimiques, photochimiques, radiochimiques. Pour notre part, nous avons choisi de créer des centres radicalaires en soumettant nos substances à l'effet des radiations ionisantes. Pour cela, nous avons irradié les monocristaux à température ambiante, en utilisant un tube à rayons X (marque Philips , type 1559) à anticathode de tungstène. L'échantillon, disposé de façon à ce que la plus grande surface soit perpendiculaire au rayonnement X, est fixé sur un bouchon de plomb fermant la fenêtre en béryllium du tube. Dans certains cas, un système de refroidissement à eau a empêché que la température de l'échantillon n'augmente pendant l'irradiation.

4. SPECTROMETRE R.P.E.

Les différentes mesures RPE ont été effectuées sur deux spectromètres :

- soit sur un appareil J.E.O.L.-ME 1X , fonctionnant en bande X, de modulation 100 kHz, dont le champ magnétique (variant entre 0 et 6500 Gauss) est calibré par un "NMR marker". Cet appareil est équipé d'un système permettant
 - a) des mesures à basse température ($- 150^{\circ}\text{C} - 0^{\circ}\text{C}$) par évaporation d'azote liquide
 - b) des mesures à haute température, par chauffage d'air comprimé ($25^{\circ}\text{C} - 300^{\circ}\text{C}$)
- soit sur un appareil plus moderne, VARIAN-E9, fonctionnant également en bande X (modulation du champ à 100 kHz ou en basse fréquence, entre 35 et 10^4 Hz). Le champ peut être balayé entre 0 et 10'000 G, et est calibré par un "NMR marker". L'aimant est monté sur un socle permettant une rotation de 180° dans un plan horizontal. La fréquence du klystron est mesurée directement par un oscillateur de transfert HP-540 B.

5. DETERMINATION DES TENSEURS

Le but de ce paragraphe est de montrer comment on détermine les tenseurs spectroscopiques g et d'interaction hyperfine A à partir des spectres expérimentaux.

a) Variation angulaire des signaux RPE

Dans un premier temps, nous avons fixé le monocristal irradié à l'intérieur d'un cube en plexiglass (polyméthylméta-

crylate) dont les faces extérieures, usinées à la fraiseuse, étaient mutuellement perpendiculaires. En collant une tige de quartz successivement sur chacune des trois faces de ce cube, on définit trois axes perpendiculaires : le trièdre de référence. Sur l'appareil J.E.O.L. , un petit goniomètre permettait la rotation, dans la cavité, du cube autour de l'axe de la tige. Sur l'appareil VARIAN-E9, la tige est introduite directement dans une cavité cylindrique construite au laboratoire, et autorisant la rotation de l'aimant.

Par la suite, nous avons pu mettre au point au laboratoire un goniomètre adapté au VARIAN-E9, et permettant la rotation du monocristal autour de deux axes perpendiculaires. Il est ainsi possible de lui donner toutes les orientations par rapport au champ magnétique / 14 /.

b) Calcul des tenseurs

Une des possibilités serait de rechercher, par tâtonnement, quelles orientations particulières du cristal correspondent aux directions principales des différents tenseurs. Une telle méthode manquerait apparemment d'efficacité.

Pour simplifier notre tâche, nous avons procédé en deux étapes

- 1) une détermination grossière des tenseurs à partir des spectres expérimentaux
- 2) un affinement de ces premiers résultats par des méthodes de calcul.

5.1. Méthode préliminaire

Cette méthode, développée par Schonland / 15 /, est basée sur l'expression générale de $\bar{g}$ ou de $\bar{A}$ pour une orientation générale du cristal :

$$g^2 = \sum_i l_i \bar{G}_{ij} l_j \quad \text{et} \quad A^2 = \sum_i l_i \bar{A}_{ij} l_j$$

où l_i et l_j sont les cosinus directeurs reliant une orientation choisie au système d'axe auquel se réfère la matrice $\bar{g}$ (ou $\bar{A}$).

Le problème est de déterminer $\bar{A}$, puis de le diagonaliser afin d'avoir :

- les valeurs principales du tenseur
- l'orientation relative du système d'axes principaux et du système d'axes choisis arbitrairement sur le monocristal

L'expression la plus générale de A peut s'écrire

$$A^2 = \alpha + \beta \cos 2\theta + \gamma \sin 2\theta$$

où θ est l'angle de rotation, α , β , γ sont les paramètres que l'on doit déterminer.

Schonland a montré que si on définit le maximum de A pendant la rotation autour d'un axe par A_+ et le minimum par A_- , l'angle correspondant étant noté θ_+ , respectivement θ_- , alors on a

$$2\alpha = A_+^2 + A_-^2$$

$$2\beta = (A_+^2 - A_-^2) \cos 2\theta_+$$

$$2\gamma = (A_+^2 - A_-^2) \sin 2\theta_+$$

En mesurant la variation de A dans trois plans (en tournant autour de 3 axes perpendiculaires), on détermine les neuf termes de la matrice $\bar{A}$ de la manière suivante

$\alpha_3 + \beta_3$ $\alpha_2 - \beta_2$	γ_3	γ_2
γ_3	$\alpha_3 - \beta_3$ $\alpha_1 + \beta_1$	γ_1
γ_2	γ_1	$\alpha_2 + \beta_2$ $\alpha_1 - \beta_1$

où on note les paramètres α , β , γ par un indice i pour une rotation dans le plan jk (i.e. autour de l'axe i)

Ce calcul est aisément programmé sur un miniordinateur HP 9830A, à l'aide duquel le tenseur est diagonalisé par la méthode de Jacobi. Les valeurs principales de $\bar{\bar{A}}$ sont les racines carrées de celles de $\bar{\bar{A}}^2$, les directions principales étant confondues. Une ambiguïté peut apparaître quant aux signes des termes non diagonaux du tenseur : ceci se produit lorsque plusieurs sites dus à la symétrie du cristal sont présents, ou lorsque plus d'un cristal est nécessaire pour obtenir un jeu complet de spectres. On peut lever cette indétermination en explorant un plan supplémentaire, hors du trièdre de référence.

Une des limites de cette méthode réside d'une part, dans le fait qu'il est parfois difficile de déterminer avec précision l'angle θ_+ , et d'autre part, dans le fait qu'elle n'est valable que dans le cas où l'interaction Zeemann électronique est grande comparée à l'interaction hyperfine (approximation du champ fort, analyse dite de 1^{er} ordre).

5.2. Optimisation des résultats

L'analyse au 1^{er} ordre n'est plus du tout suffisante pour la majorité des radicaux étudiés dans ce travail. Pour remédier à cet inconvénient, nous avons écrit une sous-routine FCN en FORTRAN V, permettant d'une part de calculer la position des transitions par une méthode de perturbation évoquée au par. 1.3. (chap. II), et d'autre part d'évaluer la fonction

$$F = (1/N) \sum_1^N \sqrt{(H_{\text{observé}}^i - H_{\text{calc.}}^i)^2}$$

où N est le nombre de transitions.

Puis, à l'aide du programme MINUITS / 16 / , utilisant la méthode de recherche du minimum de Rosenbrock (par extension de la méthode de variation de coordonnées), nous avons minimisé la fonction F en ajustant les paramètres g et A obtenus par l'analyse de 1^{er} ordre.

La méthode de calcul par perturbation de deuxième ordre donne d'excellents résultats lorsque le spin nucléaire considéré est égal à 1/2 , et lorsque l'approximation du champ fort reste valable. Cependant elle ne suffit plus lorsque la valeur de l'interaction hyperfine augmente, surtout si le spin nucléaire est plus grand que 1/2 . C'est pourquoi, à fin de vérification, nous avons introduit les paramètres optimisés par MINUITS dans un calcul de diagonalisation décrit au chapitre II. Le calcul des valeurs propres est effectué à l'aide d'une sous-routine FORTRAN / 17 / permettant de diagonaliser une matrice imaginaire. La position en champ des transitions est obtenue de façon itérative en résolvant, par la méthode de Newton, l'expression

$$(E_i - E_j) - \nu_0 = 0$$

où E_i , E_j sont les niveaux d'énergie concernés par la transitions $i \longrightarrow j$

et ν_0 est la fréquence du klystron

*** Cas de l'interaction avec deux spins nucléaires

Nous venons d'expliquer que lorsque nous n'avions qu'un seul spin nucléaire, les paramètres calculés par perturbation au deuxième ordre étaient i) optimisés par MINUITS

ii) testés par un calcul de diagonalisation directe de l'hamiltonien

Dans le cas où nous avons deux spins nucléaires, une difficulté

supplémentaire survient : en effet, le programme MINUITS ne permettant la variation simultanée que de 15 paramètres au maximum, il est impossible d'ajuster simultanément le tenseur spectroscopique $\bar{g}$ et les deux tenseurs d'interaction hyperfine. Nous avons donc dû procéder par étapes, en n'ajustant que deux tenseurs à la fois. L'accord entre les points théoriques et l'expérience est alors vérifié en utilisant les tenseurs ainsi calculés pour diagonaliser l'hamiltonien.

Parallèlement, nous avons parfois calculé les transitions par la méthode de Mc Dowell / 18 /, dont nous avons adapté le programme / 19 / à l'ordinateur UNIVAC 1108 de l'Université de Genève (calcul de transitions RPE pour un hamiltonien de spin tout à fait général, sans restriction; le traitement est basé sur un calcul de perturbation au 7^{ème} ordre). Cette dernière démarche s'avère particulièrement utile pour le calcul des niveaux d'énergie lorsque ceux-ci se croisent en fonction de la variation du champ magnétique.

IV RADICAUX TRICOORDONNES

L'existence de radicaux tricoordonnés du type $\dot{A}B_3$ a largement été prouvée, en particulier lorsque A est un atome des groupes IV et V du tableau périodique. Nous mentionnerons pour exemple, l'étude des radicaux $CO_3^{\cdot 2-}$, $PO_3^{\cdot 2-}$ et $AsO_3^{\cdot 2-}$ dans des cristaux de calcite /20 /.

De plus, certaines études théoriques / 21 , 22 / se sont efforcées, par diverses méthodes de calcul, de prévoir, via leur structure électronique, la géométrie et la réactivité de tels radicaux.

Pour notre part, nous avons piégé dans des matrices cristallines des radicaux du type $\dot{A}B_3$, où B est un noyau phénylique, et nous avons mis en évidence le rôle de A sur le caractère plan ou pyramidal de tels radicaux, en comparant nos résultats obtenus pour A = ^{13}C / 23 / et Sn / 24 / avec ceux précédemment publiés par Geoffroy et al pour A = Si / 25 / et Ge / 26 /.

1. RADICAUX TRICOORDONNES DU GROUPE IV

1.1 LE RADICAL $(C_6D_5)_3^{13}C^{\cdot}$

Bien que les études RPE expérimentales et théoriques ne manquent guère dans la littérature en ce qui concerne le radical triphénylméthyle / 27 - 29 / , on ne connaît qu'une seule tentative d'analyser le spectre de ce radical dans une matrice orientée / 30 /. Toutefois la complexité du spectre empêcha toute mesure précise des valeurs propres et des

directions principales du tenseur de couplage hyperfin avec le ^{13}C méthylique. De plus, l'absence de détermination expérimentale de la densité de spin sur l'atome central est d'autant plus gênante que les calculs de mécanique quantique correspondants donnant des valeurs allant de 0.298 (calcul de type HMO / 31 /) à 0.646 (calcul de type liaison de valence / 32 /).

1.1.1 Monocristal irradié

Les monocristaux de $(\text{C}_6\text{H}_5)_3^{13}\text{C-H}$ et $(\text{C}_6\text{D}_5)_3^{13}\text{C-H}$ (pour la synthèse voir appendice) ont été obtenus par lente évaporation d'une solution dans l'éthanol. Une concentration satisfaisante de radicaux est obtenue en irradiant le monocristal à température ambiante pendant 20 hrs environ. Nous montrons sur la figure IV.1 un monocristal de $(\text{C}_6\text{D}_5)_3^{13}\text{CH}$ avec le système d'axes auxquels se réfèrent les paramètres RPE (X,Y,Z) et les axes cristallographiques (a,b,c).

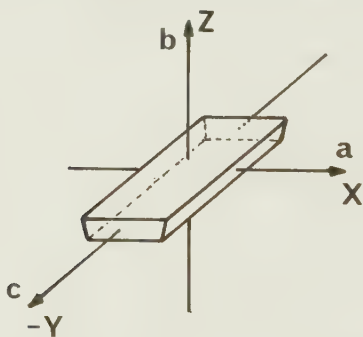


Fig. IV.1

1.1.2 Spectres RPE

L'irradiation de monocristaux de $(\text{C}_6\text{H}_5)_3^{13}\text{CH}$ nous a donné des spectres caractérisés par un signal central pratiquement isotrope, dont le radical correspondant n'a pas été

identifié, et un doublet rendant compte de l'interaction avec le noyau ^{13}C du méthyl. Malheureusement la largeur de raie beaucoup trop grande nous ôte toute possibilité de déterminer cette interaction avec suffisamment de précision (fig. IV.2a). Comme on peut le prévoir, la deutération des noyaux phényles permet de réduire la largeur de raie, rendant ainsi possible l'observation de l'interaction hyperfine avec le ^{13}C du méthyle (fig. IV.2b).

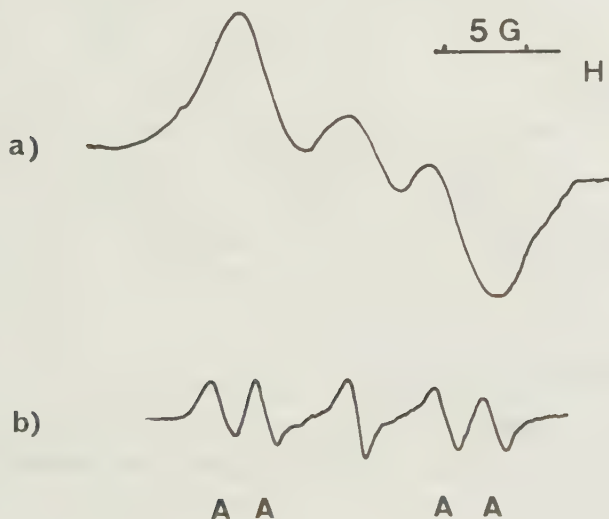


Fig. IV.2

L'examen de l'évolution angulaire des signaux A en fonction de l'orientation du champ magnétique lors de la rotation du monocristal autour de 3 axes perpendiculaires ne coïncidant pas avec les directions OX , OY , OZ permet de détecter l'existence de 4 sites paramagnétiques. La même étude dans le système d'axes XYZ montre que les 4 sites sont reliés entre

eux par les différents éléments de symétrie du cristal : deux plans (XOY et YOZ) et un axe d'ordre 2 (OY).

La variation angulaire des signaux A dans le plan YOZ est montrée sur la figure IV.3 .

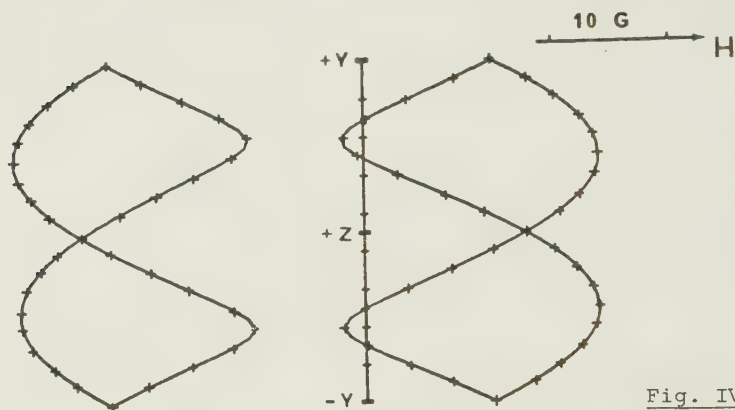


Fig. IV.3

1.1.3 Tenseurs calculés

Les valeurs propres du tenseur d'interaction hyperfine avec le ^{13}C , et leur cosinus directeurs sont donnés dans le tableau IV.1 .

Val. principales (Gauss)	cos. directeurs		
	λ	μ	ν
60.0	$\begin{smallmatrix} + \\ - \end{smallmatrix} 0.54$	$\begin{smallmatrix} - \\ - \end{smallmatrix} 0.54$	$\begin{smallmatrix} + \\ + \end{smallmatrix} 0.63$
8.5	$\begin{smallmatrix} + \\ - \end{smallmatrix} 0.53$	$\begin{smallmatrix} + \\ + \end{smallmatrix} 0.81$	$\begin{smallmatrix} + \\ + \end{smallmatrix} 0.24$
6.8	$\begin{smallmatrix} + \\ - \end{smallmatrix} 0.64$	$\begin{smallmatrix} - \\ - \end{smallmatrix} 0.20$	$\begin{smallmatrix} + \\ + \end{smallmatrix} 0.73$

Tableau IV.1

Ces valeurs ont été obtenues par la méthode de calcul de perturbation au deuxième ordre décrite au chapitre précédent. Cette même méthode nous a permis de calculer les valeurs principales du tenseur $\bar{g}$: 2.0028 , 2.0026 , 2.0020 . Si on considère la largeur de raie (env. 2G) et la faible anisotropie de ce tenseur, l'écart entre les valeurs principales et la valeur moyenne de 2.0025 est beaucoup trop faible, donc sans réelle signification.

1.1.4 Discussion

*** Piégeage du radical

L'étude cristallographique de Riche et al. / 33 / montre qu'il y a 8 molécules par maille (système orthorhombique, groupe $P2_12_12_1$, $a=25.597 \text{ \AA}$, $b=14.805 \text{ \AA}$, $c=7.528 \text{ \AA}$, $z=8$). Nous avons calculé 8 directions C-H en admettant que chacune d'elles est alignée sur une perpendiculaire au plan défini par les 3 carbones en α du ^{13}C . Le fait que nous n'observons que 4 sites paramagnétiques pour notre radical indique que, des deux molécules A et A' formant l'unité asymétrique, une seule subit une scission homolytique de la liaison C-H. Les résultats reportés dans le tableau IV.2 confirment cette analyse :

Tableau IV.2

Direction de la liaison C-H pour les deux molécules formant l'unité asymétrique

Molécule	λ	μ	ν
A	$\begin{matrix} + \\ \pm \\ - \end{matrix} 0.54$	$\begin{matrix} - \\ \pm \\ - \end{matrix} 0.56$	$\begin{matrix} + \\ - \\ + \end{matrix} 0.62$
A'	$\begin{matrix} + \\ + \\ - \end{matrix} 0.64$	$\begin{matrix} - \\ - \\ - \end{matrix} 0.58$	$\begin{matrix} + \\ - \\ + \end{matrix} 0.50$

On constate que la composante parallèle du couplage hyperfin a la même direction que la liaison C-H de la molécule A. Ceci est un indice sérieux permettant de proposer l'identité du radical piégé comme étant $(C_6D_5)_3^{13}C^\bullet$.

*** Interaction hyperfine avec le ^{13}C

Le signe des constantes de couplage étant inconnu, nous donnons dans le tableau IV.3 les différentes combinaisons possibles, en partant de l'hypothèse d'une valeur positive de $A_{||}$. Dans le même tableau, nous donnons la décomposition en constantes isotrope et anisotropes, ainsi que les densités de spin calculées à partir des constantes de couplages associées à un électron s et p du carbone, respectivement A_{iso}^* et $2B_0^*$ définis dans le tableau II.1 (page 23).

Tableau IV.3

Combinaison	signe de A_1 A_2 A_3	a_{iso}	τ_1	τ_2	τ_3	c_p^2
I	+ + +	25.0	35.0	-16.5	-18.2	0.73
II	+ - -	15.0	45.0	-23.5	-21.8	0.93
III	+ + -	20.6	39.4	-12.1	-27.4	0.82
IV	+ - +	19.5	40.5	-28.0	-12.7	0.84

Les deux dernières combinaisons (III et IV) peuvent être éliminées : en effet leurs composantes anisotropes ne correspondent pas du tout à celles d'un électron célibataire occupant une orbitale 2p, pour lequel on s'attend à une décomposition anisotrope du type $2B$, $-B$, $-B$.

La constante de couplage isotrope mesurée en solution à température ambiante ($a=26$ G) est beaucoup plus élevée que celle que nous donne la combinaison II ($a=15$ G), pour laquelle la valeur élevée de c_p^2 est incompatible avec la différence observée entre les spectres du produit deutéré et non deutéré (fig.IV.2) indiquant une délocalisation du spin sur les cycles phéniliques. Nous pensons donc que la combinaison la plus probable est celle pour laquelle les 3 valeurs principales du tenseur hyperfin sont positives, et donnent une constante de couplage isotrope de 25 G. La densité de spin dans l'orbitale 2p du carbone est alors de 0.73.

La constante de couplage isotrope du ^{13}C dans un système π est habituellement reliée aux différentes densité de spin par la relation de Karplus et Fraenkel / 32 /

$$a^C = (S^C + \sum_i Q_{C-X_i}^C) \rho_C + \sum_i Q_{X_i-C}^C \rho_i$$

où ρ_C et ρ_i sont les densités de spin de l'électron - sur les atomes C et X_i respectivement

S_C exprime la contribution des électrons 1s du carbone (contribution négative)

La contribution des électrons 2s s'exprime par les termes Q, où

$Q_{C-X_i}^C$ est le paramètre $\sigma-\pi$ pour le noyau C, exprimant la polarisation de la liaison C- X_i par la densité d'électron π sur l'atome C (contribution positive)

$Q_{X_i-C}^C$ est le paramètre $\sigma-\pi$ pour le noyau C exprimant la polarisation de la liaison C- X_i par la densité d'électron π sur l'atome adjacent X_i (contribution négative)

Cette expression a été utilisée par Schreiner et al / 28 / pour l'étude du radical triphénylméthyle en solution. Ces derniers arrivent à deux densités de spin différentes sur le ^{13}C méthylrique, selon qu'ils utilisent les paramètres $\sigma-\pi$ de Karplus et Fraenkel :

$$\left. \begin{array}{ll} s^{\text{C}} &= -12.7 \text{ G} \\ Q_{\text{C}-\text{C}'}^{\text{C}} &= 14.4 \text{ G} \\ Q_{\text{C}-\text{H}}^{\text{C}} &= 19.5 \text{ G} \\ Q_{\text{C}'-\text{C}}^{\text{C}} &= -13.9 \text{ G} \end{array} \right\} \rho_{\text{C}} = 0.483$$

ou les paramètres de Strom et al / 34 / :

$$\left. \begin{array}{ll} s^{\text{C}} &= -19 \text{ G} \\ Q_{\text{C}-\text{C}'}^{\text{C}} &= 19 \text{ G} \\ Q_{\text{C}-\text{H}}^{\text{C}} &= 19 \text{ G} \end{array} \right\} \rho_{\text{C}} = 0.525$$

La différence entre ces deux valeurs et la densité que nous obtenons ($\rho_{\text{C}} = 0.73$) nous amène à conclure que toute comparaison entre les densités de spin en solution et dans une matrice cristalline ne doit être faite qu'avec beaucoup de retenue.

En effet, le "twist" des cycles benzéniques, par empêchement de la délocalisation de spin sur les phényles, provoque une augmentation de la densité de spin sur le carbone méthylrique. Un tel "twist" a été mis en évidence par diffraction électronique / 35 / pour le radical triphénylméthyle en phase gazeuse ($40-45^{\circ}$), et par diffraction aux rayons X pour le tris-(p-nitrophényle)-méthyle à l'état solide ($30-40^{\circ}$) / 36 / .

Pour mettre en évidence de tels effets, il faut connaître la constante de couplage du carbone en position ortho (elle augmente avec l'angle de twist par hyperconjugaison). Schreiner et al. ont calculé ainsi un angle de twist de $25-28^{\circ}$,

considérablement plus faible que l'angle obtenu en phase gazeuse ($40-45^\circ$).

Enfin nous dirons que s'il est intuitivement intéressant de séparer les contributions des différents électrons s au mécanisme de polarisation de spin, il n'en demeure pas moins vrai que l'on n'a accès expérimentalement qu'à un paramètre rendant compte globalement de la somme de tous les effets et qu'une telle séparation reste artificielle.

1.2 LE RADICAL $\text{Ph}_3\dot{\text{Sn}}$

La plupart des études concernant des radicaux contenant un atome lourd de la colonne IV ont été faites soit sur des échantillons rigides non-orientés, soit sur des systèmes permettant une réorientation rapide du radical. Dans le premier cas, les analyses spectrales ne se départissent pas d'une certaine ambiguïté et la précision reste faible, dans le deuxième cas, la partie anisotrope de l'interaction hyperfine reste inaccessible. S'ajoute enfin à ces difficultés expérimentales, la faible abondance naturelle des noyaux de spin non-nul dans la colonne IV.

Nous avons réussi à piéger le radical $\text{Ph}_3\dot{\text{Sn}}$ dans un monocristal de tétraphénylétain irradié aux rayons X.

1.2.1 Monocristal irradié.

Les monocristaux de tétraphénylétain (produit commercial ALFA) ont été obtenus par lente évaporation d'une solution dans le chloroforme. Une concentration suffisante de radicaux est obtenue après irradiation aux rayons X à température ambiante pendant environ 2 hrs.

Sur la figure IV.4 , nous montrons un monocristal de Ph_4Sn avec le système d'axes auxquels se réfèrent les paramètres RPE.

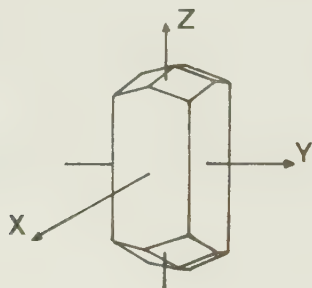


Fig. IV.4

Il est connu que le tétraphénylétain cristallise dans le système tétragonal, groupe d'espace $P\bar{4}2_1c$, l'atome d'étain occupant les positions particulières $0,0,0$ et $\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$ / 37 /. Le choix de notre système d'axes fait pratiquement coïncider l'axe Z avec la direction cristallographique c.

1.2.2 Analyse des spectres RPE

Un exemple de spectre RPE obtenu après irradiation d'un monocristal de Ph_4Sn est montré dans la figure IV.5 .

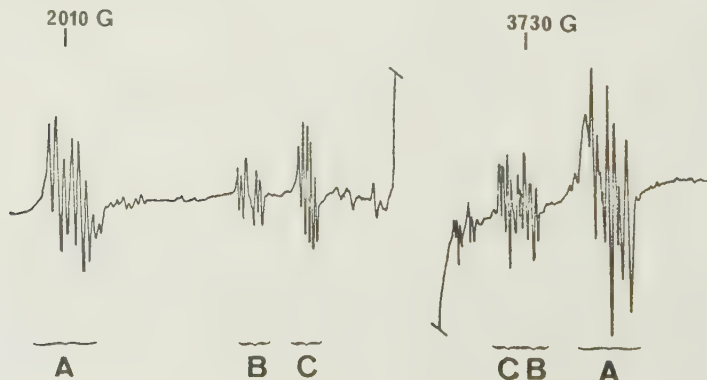


Fig.IV.5

En plus d'un pic central très large et très intense, correspondant à un radical non identifié, ce spectre est composé de 3 groupes de signaux marqués A, B, C. A chaque splitting, on peut pratiquement faire correspondre un homologue en accord avec le rapport des γ : $\gamma_{^{119}\text{Sn}} / \gamma_{^{117}\text{Sn}} = 1.046$.

Nous en concluons que ces signaux sont dus à l'interaction avec les noyaux ^{119}Sn ($I=1/2$, abondance naturelle : 7.67 %) et ^{117}Sn ($I=1/2$, abondance naturelle 8.68 %).

Dans ce chapitre, nous ne nous intéresserons qu'aux signaux A dont la figure IV.6 illustre la variation angulaire dans le plan YZ, le trait plein correspondant à l'isotope ^{119}Sn , les pointillés à l'isotope ^{117}Sn . (Les signaux B et C seront traités au chapitre VI)

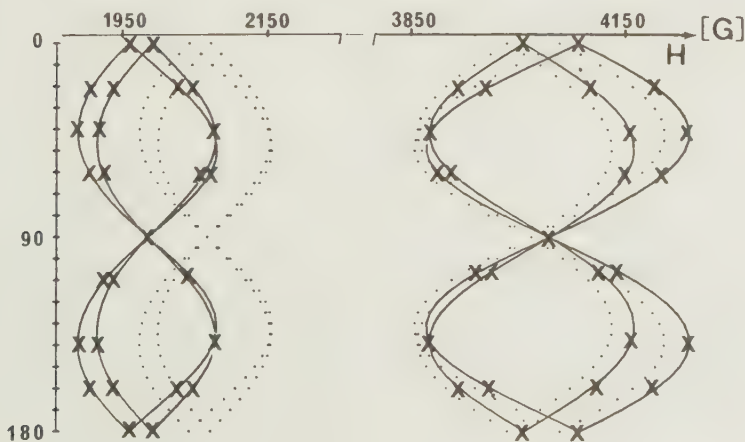


Fig. IV.6

Un chauffage à 150°C du monocristal irradié provoque la disparition progressive de tous les signaux simultanément.

1.2.3 Tenseurs calculés

L'étude de la variation angulaire des signaux A permet de conclure à l'existence de 8 sites différents, les tenseurs de g et de couplage hyperfin correspondants étant indiqués dans le tableau IV.4

Tenseur	Val. princ.	cos. directeurs		
		λ	μ	ν
g	1.988	0.343	0.689	-0.633
	2.002	0.48	0.45	0.75
	2.007	0.80	-0.56	-0.17
$A_{119\text{Sn}}$	2335 G	0.519	0.663	-0.541
	1636 G			
	1629 G			

Tableau IV.4

Après examen des cosinus directeurs, nous constatons que les sites peuvent se déduire les uns des autres en utilisant les coordonnées donnant les positions équivalentes pour le groupe d'espace $P\bar{4}_21c$ auquel appartient le tétraphénylétain

x	y	z	$\bar{y}$	x	$\bar{z}$
x	$\bar{y}$	$\bar{z}$	$\bar{y}$	$\bar{x}$	z
y	x	z	$\bar{x}$	y	$\bar{z}$
y	$\bar{x}$	$\bar{z}$	$\bar{x}$	$\bar{y}$	z

Ceci nous a permis de formuler le tenseur général du tableau IV.4 , à partir duquel on peut déduire tous les autres.

1.2.4 Discussion

* Piégeage du radical

Nous avons calculé les 28 angles formés par les 8 directions $A_{||}$ et les 28 angles inter-liaisons Sn-C à partir des paramètres cristallographiques. Ainsi que le montre le tableau IV.5 , l'accord entre les angles calculés par ces deux méthodes est satisfaisant. De plus, nous avons mis en évidence qu'une rotation de 45° du référentiel RPE autour de l'axe Z (pratiquement aligné sur l'axe cristallographique c) fait coïncider chaque direction $A_{||}$ avec une direction Sn-C. Ces résultats sont en bon accord avec une rupture homolytique de la liaison Sn-C et favorisent l'hypothèse du piégeage du radical $Ph_3\dot{S}n$.

** Tenseur d'interaction hyperfine avec l'étain

Dans la table IV.6 , nous donnons la décomposition du tenseur de couplage hyperfin en composantes isotrope et anisotropes.

	a_{iso}	τ_1	τ_2	τ_3	c_s^2	c_p^2
Radical A	1866	469	-230	-237	0.16	0.73

Table IV.6

Tableau IV.5

Directions cristallographiques

1	2	3	4	5	6	7	8
0.109	-0.109	-0.815	0.815	-0.109	0.109	0.815	-0.815
0.815	-0.815	0.109	-0.109	0.815	-0.815	0.109	-0.109
0.568	0.568	-0.568	-0.568	-0.568	-0.568	0.568	0.568

Directions de A_{II} (RPE)

A1	A2	A3	A4	A5	A6	A7	A8
0.519	-0.519	0.642	-0.642	0.643	-0.643	0.523	-0.523
0.663	0.663	0.537	0.537	-0.492	-0.492	0.615	0.615
0.568	-0.541	-0.541	-0.546	-0.585	-0.585	0.589	0.589

Angles entre les 8 directions cristallos.

	1	2	3	4	5	6	7	8
1		2	70	71	71	13	59	81
2			2	71	71	14	71	81
3				2	70	60	81	13
4					2	81	60	71
5						2	70	71
6							2	71
7								2
8								

Angles entre les 8 directions A_{II}

	A1	A2	A3	A4	A5	A6	A7	A8
A1		1	69	71	72	70	10	62
A2			1	71	72	10	70	80
A3				4	69	62	80	10
A4					1	80	62	70
A5						1	69	71
A6							4	71
A7								1
A8								

La détermination des densités de spin dans les orbitales 5s et 5p présente quelques difficultés dues au manque de précision des paramètres atomiques A_{iso} et $2B_0$.

En utilisant les valeurs de ces paramètres définies dans le tableau III.1 (page 23), nous avons calculé les densités de spin c_s^2 et c_p^2 indiquées dans la table IV.6.

La forme des composantes anisotropes correspond bien à un électron se trouvant dans une orbitale p. Le caractère p élevé (0.73) rend peu probable une structure de type $R_4\dot{S}n^-$ pour le radical A (pour $Me_4\dot{S}n^-$: $c_p^2 = 0.45 / 38$ /).

De plus, si l'on compare nos valeurs avec celles déjà reportées dans la littérature pour des radicaux du type $R_3\dot{S}n$ (tableau IV.7), on arrive à un ordre de grandeur sensiblement égal à celui de nos résultats.

Ces diverses observations confirment l'hypothèse, déjà formulée, du piégeage du radical $Ph_3\dot{S}n$.

Tableau IV.7

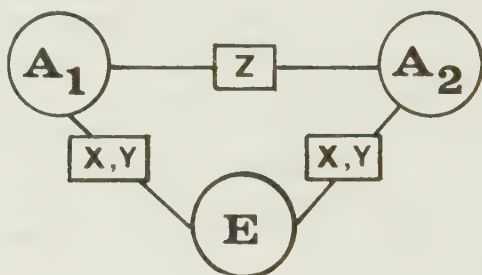
Radical	milieu	réf.	$A_{ }$	$A_{\perp}$	a_{iso}	c_s^2	c_p^2
$Me_3\dot{S}n$	poudre	38	1950 100	1350 $\pm$ 50	1550	0.13	0.62
$Ph_3\dot{S}n$	poudre	38	1950 $\pm$ 100	1350 $\pm$ 50	1550	0.13	0.62
$(PhMe_2CCH_2)_3\dot{S}n$	solut.	39			1380	0.12	
$((SiMe_3)_2CH)_3\dot{S}n$	solut.	40			1760	0.15	

On remarquera que les paramètres donnés pour $Ph_3\dot{S}n$ observé dans une poudre irradiée / 38 / semblent indiquer que la structure du radical dépend de la matrice cristalline, confirmant les hypothèses de Roncin et al. / 41 / quant à

l'effet de l'environnement sur les paramètres observés pour le radical $\dot{\text{Ge}}(\text{CH}_3)_3$.

*** Tenseur spectroscopique $\bar{g}$

En termes de théorie des groupes, Atkins et Symons ont montré que pour une molécule $\dot{\text{A}}\text{B}_3$ de symétrie C_{3v} , on pouvait représenter les shifts des valeurs de g selon le schéma



où le symbolisme $\text{A}_1 \text{---} \text{Z} \text{---} \text{A}_2$ signifie que le shift de g dans la direction Z provient du mélange d'états se transformant selon les représentations A_1 et A_2 / 42 /.

Si l'on tient compte du fait que le spin électronique est pratiquement en totalité sur l'atome central ($c_s^2 + c_p^2 = 0.89$), on peut admettre que la molécule $\dot{\text{A}}\text{H}_3$ est un modèle satisfaisant pour décrire la configuration électronique de son homologue $\text{Ph}_3\dot{\text{A}}$. Cette hypothèse semble raisonnable, quoique simpliste, si on prend note que seul le couplage spin-orbite de l'atome central est important.

Nous représentons dans la figure IV.7 le schéma des niveaux d'énergie d'une molécule $\dot{\text{A}}\text{H}_3$ de symétrie C_{3v} .

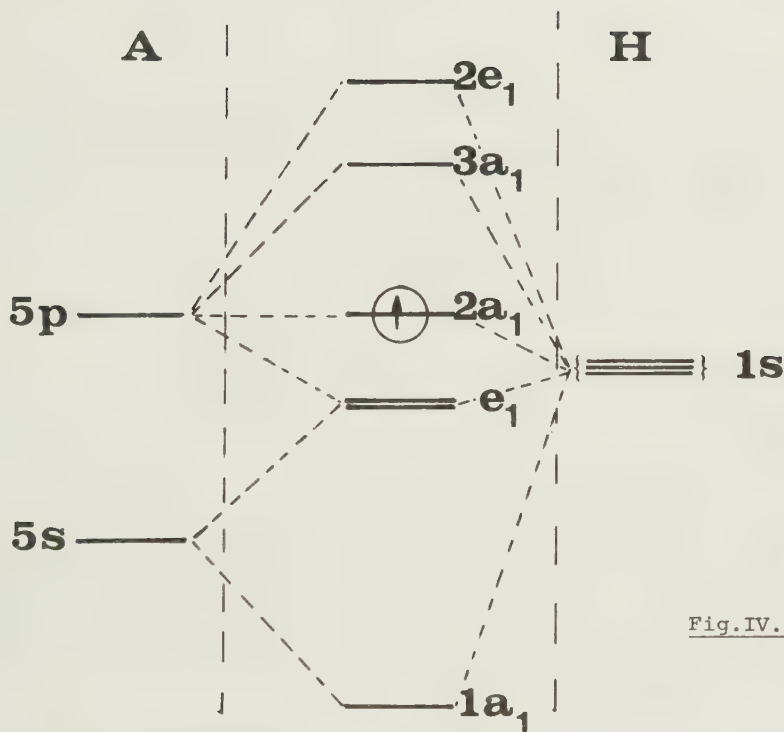


Fig.IV.7

La configuration électronique de l'état fondamental peut s'écrire : $(1a_1)^2 (e_1)^4 (2a_1)^1$, avec l'électron célibataire localisé dans une orbitale non-liante formée essentiellement par une orbitale p_z de l'atome A. Aux orbitales 1a₁, e₁, 2a₁ de la molécule pyramidale (C_{3v}) correspondent les orbitales a₁' , e' et a₂' de la molécule plane (D_{3h}).

Dans l'hypothèse d'une géométrie C_{3v}, on s'attend à un Δg_z (i.e. Δg_{||}) nul, car il n'y a aucune orbitale qui se transforme comme A₂.

Pour un radical plan (D_{3h}), l'orbitale non-liante contenant l'électron non-apparié serait du type a₂'', entraînant un Δg_z non nul mais néanmoins petit, car

$$\Delta(E_{a_2''} - E_{e'})$$

est d'autant plus grand que le caractère plan est marqué.
La variation de g_1 (i.e. Δg_x et Δg_y) sera fonction de la différence d'énergie

$$(E_{a_1} - E_e)$$

dans une géométrie C_{3v} , et de la différence

$$(E_{a_2} - E_e)$$

dans une géométrie D_{3h} .

Dans tous les cas $E_a > E_e$, donc on peut s'attendre à un Δg_1 positif.

Dans la mesure où notre modèle simpliste est acceptable, on attend donc un tenseur g de la forme $g_{||} \approx 2.0023 < g_1$. Si la variation de g_1 semble confirmée par certaines analyses de spectre de poudre ($g_1 > g_e$), la variation de $g_{||}$ paraît surprenante. C'est ainsi que les tenseurs g obtenus (spectres de poudre) pour Me_3Ge , Me_3Sn et Me_3Pb permettent d'observer 2 caractéristiques : (tableau IV.8)

- 1) $(g_e - g_{||})$ est une valeur positive qui augmente avec le numéro atomique de l'hétéroatome
- 2) $(g_1 - g_e)$ est aussi positive et augmente avec le numéro atomique de l'hétéroatome.

Les études des dérivés phénylés effectuées sur des monocristaux autorisent une description plus détaillée de ces variations :

l'augmentation de l'anisotropie de g est provoquée par une baisse de la valeur de $g_{||}$ accompagnée de la diminution du caractère axial du tenseur.

La baisse de la valeur de $g_{||}$ ne peut être attribuée à la participation des orbitales d. En effet, aussi bien dans C_{3v} que dans D_{3h} , les orbitales d ne peuvent pas se transformer comme A_2 . Seule une légère distorsion de la symétrie C_{3v} peut expliquer ces variations de $g_{||}$, variations d'autant

Tableau IV.8

Radical	$\bar{g}$	$g_e - g_{ }$	$\angle g_{ } A_{ }$	Ref.
Ph_3Ge	2.001	0.001_3	10°	26
	2.007			
	2.009			
Ph_3Sn	1.988	0.014_3	14°	24
	2.002			
	2.007			
Me_3Ge	2.0023	0.000		44
	2.014			
	2.014			
Me_3Sn	2.000	0.002_3		38
	2.027			
	2.027			
Me_3Pb	1.9139	0.088_4		43
	2.1055			
	2.1055			

plus sensibles que la constante de couplage spin-orbite serait grande. Cette explication a déjà été proposée par Symons et al / 43 / pour le radical $\text{R}_3\text{Pb}^\bullet$.

Nos résultats semblent confirmer cette interprétation : en effet, l'angle entre les directions de $g_{||}$ et de $A_{||}$ augmente lorsque l'on passe du germanium à l'étain. On

remarquera que cet angle ($g_{\parallel} A_{\parallel}$) augmente également lorsque les valeurs de $g_{\perp}$ (2.007 - 2.009 pour Ge et 2.002 - 2.007 pour Sn) s'écartent d'une symétrie cylindrique.

2. RADICAUX TRICOORDONNES DES GROUPES VOISINS

Dans le chapitre précédent nous avons reporté des études concernant des radicaux tricoordonnés localisés sur un hétéroatome du groupe IV. Dans ce chapitre, nous nous proposons d'exposer les résultats obtenus avec un radical centré sur un hétéroatome du groupe V d'une part, et du groupe III de l'autre.

2.1. RADICAL DU GROUPE V : $\text{Ph}_3\text{P}^{\cdot+}$

Bien que souvent postulé comme intermédiaire réactionnel / 45 / , le radical cation $\text{Ph}_3\text{P}^{\cdot+}$ n'avait encore jamais, à notre connaissance, été directement observé par RPE. En outre, les paramètres RPE des ions radicalaires phosphinium n'ont été déterminés qu'à partir de solutions ou en phase vitreuse ou polycristalline / 46 /.

Nous avons réussi à piéger le radical $\text{Ph}_3\text{P}^{\cdot+}$ dans un monocristal de dérivés halogénés de la triphénylphosphineborane.

2.1.1 Monocristaux irradiés

Les monocristaux de Ph_3PBCl_3 et Ph_3PBF_3 (synthèse, voir appendice) ont été obtenus par lente évaporation de solutions

dans le chlorure de méthylène. La concentration de radicaux est satisfaisante après irradiation à température ordinaire pendant une dizaine d'heures.

La figure IV.8 montre des monocristaux de Ph_3PBCl_3 (a) et de Ph_3PBF_3 (b), avec le système d'axes utilisés pour la détermination des paramètres RPE.

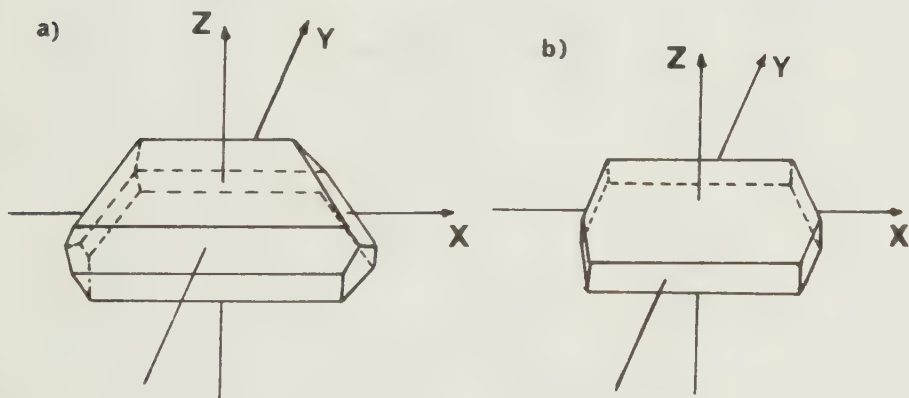


Fig. IV.8

L'examen, par diffraction aux rayons X, d'un cristal de Ph_3PBCl_3 a montré que cette substance cristallise dans un système monoclinique (groupe d'espace $\text{P2}_1/\text{c}$, $a=11.56 \text{ \AA}$, $b=10.33 \text{ \AA}$, $c=19.8 \text{ \AA}$, $\beta = 127^\circ 5'$, $z = 4$) / 47 /.

2.1.2 Analyse des spectres RPE

Les spectres obtenus avec un monocristal de Ph_3PBCl_3 irradié sont de même forme que ceux relatifs à un monocristal de Ph_3PBF_3 : ils se composent d'un motif central intense et

de grande largeur de raie, correspondant à un radical que nous n'avons pas identifié, et de signaux rendant compte de l'interaction avec un noyau de spin $1/2$ (cf. figure IV.9 correspondant à Ph_3PBF_3).

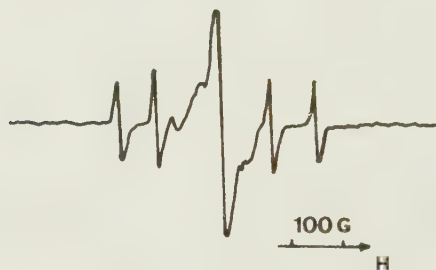


Fig. IV.9

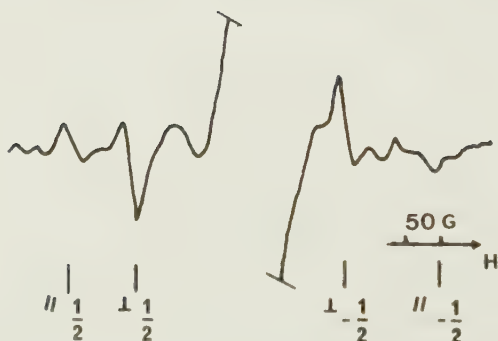


Fig. IV.10

Ceci est confirmé par l'analyse du spectre de poudre obtenu après broyage, sous atmosphère d'argon, de monocristaux irradiés de Ph_3PBCl_3 (fig. IV.10). L'étude de la variation angulaire des signaux en fonction de l'orientation du champ magnétique (fig. IV.11) montre que l'on est en présence d'un radical piégé dans deux sites, en accord avec la symétrie du cristal.

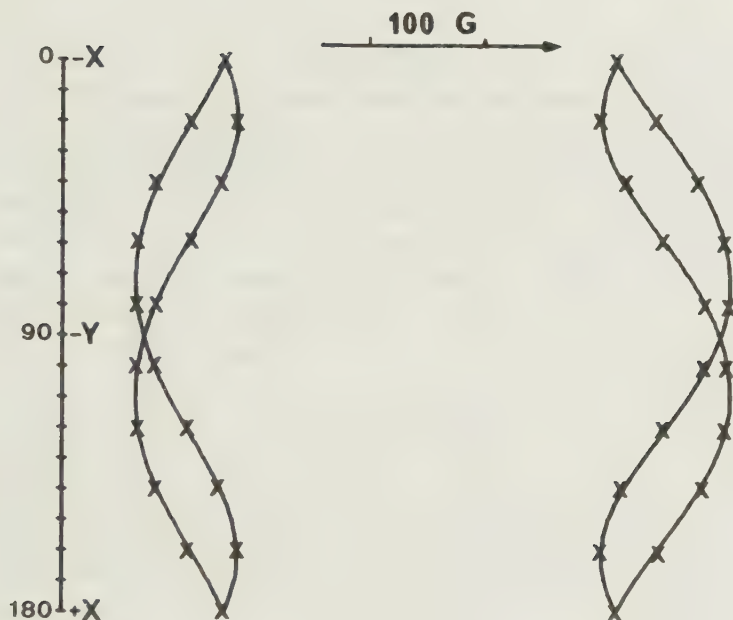


Fig. IV.11

2.1.3 Tenseurs calculés et radical piégé

Nous reportons dans le tableau IV.9 les tenseurs calculés par la méthode de perturbation au deuxième ordre déjà décrite, les résultats étant vérifiés par un calcul de diagonalisation décrit au chapitre II. L'écart obtenu entre les points calculés par diagonalisation et les points expérimentaux est nettement plus petit que la largeur de raie.

Nous indiquons dans le tableau IV.10 la décomposition du couplage hyperfin en composantes isotropes et anisotropes. Les constantes de couplage A_{II} (moyen) = 527 G et a_{iso} (moyen) = 370 G correspondent à celles auxquelles on peut s'attendre pour un radical du type $R_3P^{\cdot+}$. Elles sont similaires à

Tableau IV.9

Tenseurs calculés pour le radical $\text{Ph}_3\dot{\text{P}}^+$

Monocristal irradié	Valeurs principales	cosinus directeurs		
		λ	μ	ν
Ph_3PBCl_3	2.006	± 0.33	-0.39	0.85
	2.005	± 0.92	0.31	-0.21
	2.001	∓ 0.18	0.86	0.47
	555 G	± 0.28	-0.86	-0.42
	317	± 0.51	0.50	-0.69
	315	± 0.81	-0.01	0.58
Ph_3PBF_3	2.006	± 0.66	0.72	-0.18
	2.004	∓ 0.34	0.51	0.79
	2.002	± 0.65	-0.45	0.59
	499 G	± 0.67	-0.47	0.55
	268	∓ 0.48	0.28	0.82
	261	∓ 0.55	-0.83	-0.03

Tableau IV.10

$\text{Ph}_3\dot{\text{P}}^+$	a_{iso}	τ_1	τ_2	τ_3
Ph_3PBCl_3	396 G	159	- 79	- 80
Ph_3PBF_3	342 G	156	- 74	- 81

celles déterminées par Symons / 45 / et attribuées au radical $\text{Me}_3\text{P}^{\cdot+}$, obtenu par irradiation d'une solution gelée de triméthylphosphine dans l'acide sulfurique.

La forme des composantes anisotropes indique bien que l'on est en présence d'un électron se trouvant dans une orbitale p. Compte tenu de la largeur de raie (≈ 10 G), l'absence de toute interaction hyperfine supplémentaire ne laisse guère de doute sur la nature du radical $\text{Ph}_3\text{P}^{\cdot+}$.

2.1.4 Discussion

* Interaction hyperfine avec le ^{31}P

En nous référant aux valeurs de A_{iso}^* et de $2B_0^*$ de la table II.1, et respectivement relatives au couplage hyperfin d'un électron 3s et 3p du phosphore atomique, nous avons déterminé les caractères c_s^2 et c_p^2 et en avons déduit le rapport d'hybridation λ^2 . Ces valeurs, ainsi que la densité de spin totale sur le phosphore sont indiquées dans le tableau IV. 11.

Tableau IV.11

Radical	Cristal irradié	c_s^2	c_p^2	λ^2	$c_s^2 + c_p^2$
$\text{Ph}_3\text{P}^{\cdot+}$	Ph_3PBCl_3	0.10	0.74	7.4	0.84
$\text{Ph}_3\text{P}^{\cdot+}$	Ph_3PBF_3	0.09	0.72	8.0	0.81

La densité de spin totale sur le phosphore est de l'ordre de 0.83 . Bien que suffisamment élevée pour être en accord avec la structure $R_3P^{\cdot+}$, cette valeur est sensiblement plus faible que celle mentionnée par Symons et correspondant à des séries $\dot{A}B_3$ ($A = Al, Si, P, B = alkyle$). Ceci semble indiquer une délocalisation de spin non négligeable sur les phényles, et implique une conformation assez proche de celle d'un radical plan.

** Facteur g

Les valeurs principales du tenseur $\bar{g}$ calculé par la méthode de perturbation au deuxième ordre déjà décrite sont voisines de celle de l'électron libre.

L'anisotropie est faible. La symétrie axiale est plus fortement marquée pour $Ph_3P^{\cdot+}$ piégé dans Ph_3PBCl_3 . La direction principale correspondant à A_{max} , et coïncidant certainement avec l'axe C_3 de la molécule, est alignée avec la direction relative à g_{min} .

2.2. RADICAL DU GROUPE III : $Ph_3P-\dot{B}H_2$

De nombreuses études expérimentales / 48, 49 / et théoriques / 50 / ont été consacrées au radical $\dot{B}H_3$. Cependant, seules les composantes isotropes des constantes de couplage avec ^{11}B et 1H ont été observées expérimentalement, alors que, par exemple, on connaît déjà depuis de nombreuses années le tenseur de couplage hyperfin avec ^{13}C du radical méthyle / 51 /.

Ce travail nous a permis, en irradiant aux rayons X du triphénylphosphineborane, de piéger un radical fortement

localisé sur l'atome de bore.

2.2.1 Monocristal irradié

Les monocristaux de Ph_3PBH_3 et de Ph_3PBD_3 (pour la synthèse voir appendice) ont été obtenus par lente évaporation d'une solution dans le benzène. Sur la figure IV.12, nous avons représenté un monocristal de Ph_3PBH_3 avec le système d'axes utilisé dans l'étude RPE.

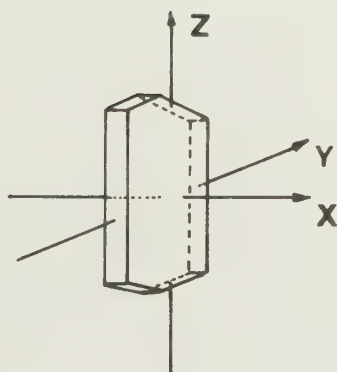


Fig. IV.12

Les conditions optimales de concentration radicalaire correspondent à une irradiation d'environ 30 minutes, en veillant à ce qu'il n'y ait pas d'élévation de température au-dessus de 10°C pendant l'irradiation.

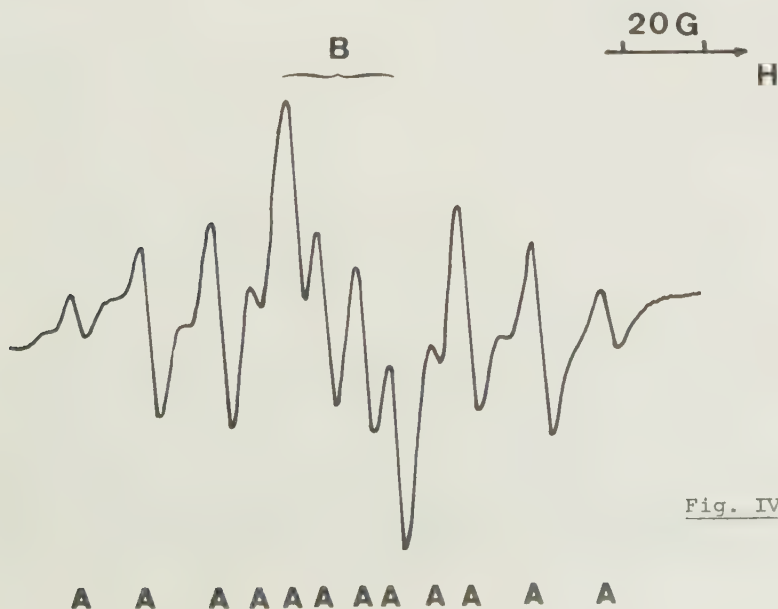


Fig. IV.13

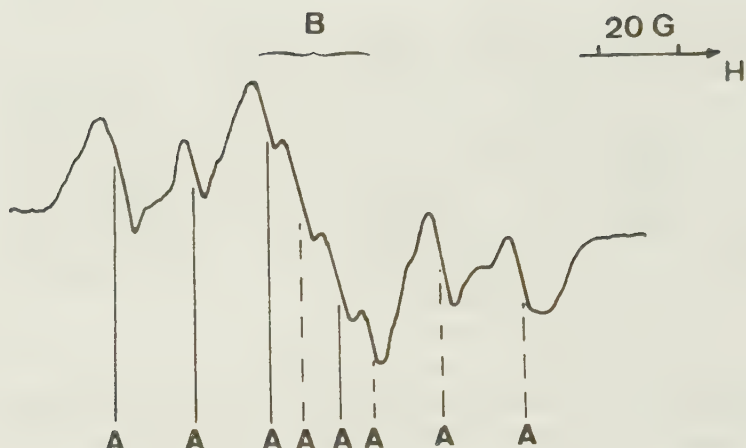


Fig. IV.14

2.2.2 Analyse des spectres

La figure IV.13 illustre un spectre obtenu avec un monocristal de Ph_3PBH_3 irradié dans les conditions précitées. Il est formé d'un ensemble de signaux, marqués A, qui ne sont stables qu'une dizaine d'heures à température ordinaire. Une durée d'irradiation plus longue provoque l'augmentation rapide d'un signal central (de grande largeur de raie), marqué B, dont la contribution est déjà sensible dans le spectre de la figure IV.13, et l'apparition de signaux dus au radical $\text{Ph}_2\dot{\text{P}}$ / 52 /.

Une faible irradiation d'un monocristal de Ph_3PBD_3 permet d'obtenir un spectre du type de celui reporté dans la figure IV.14 . Par rapport au spectre précédent (produit non deutéré) , on constate un élargissement des raies subsistantes, certainement par suite du couplage hyperfin non résolu avec le deutérium. Le radical deutéré est très peu stable.

Il est de plus pratiquement impossible de l'enregistrer en l'absence du radical secondaire $\text{Ph}_2\dot{\text{P}}$, piégé en plusieurs sites inéquivalents.

L'évolution des signaux du produit non-deutééré en fonction de l'orientation du champ magnétique indique que l'on est en présence de deux sites radicalaires reliés par une symétrie par rapport au plan XOY. La structure hyperfine de chaque site correspond à un couplage avec un noyau de spin 3/2 et trois noyaux de spin 1/2 dont deux sont équivalents.

2.2.3 Tenseurs calculés et radical piégé

Les constantes de couplage montrent que l'on est en présence d'un radical dont l'électron non-apparié est fortement localisé sur l'atome de bore : ^{11}B , $I = 1/2$, abondance naturelle 80 %. De plus, la structure triplet persiste pour toutes les orientations du champ magnétique, nous en concluons que les deux noyaux équivalents de spin 1/2 (les protons) échangent rapidement leur position, ce processus d'échange étant une rotation rapide du groupe BH_2 autour de la liaison P-B. Compte tenu de ce qui précède, il est alors possible d'attribuer au radical A la formule $\text{Ph}_3\text{P}\dot{\text{B}}\text{H}_2$. La complexité des spectres est telles que l'étude de la variation de la position des signaux A en fonction de l'orientation du champ magnétique ne peut être suivie que dans les 3 plans de référence de la figure IV.12. L'existence de deux sites cristallographiques implique alors deux ensembles possibles de tenseurs RPE. Un seul de ces ensembles correspond à une symétrie axiale du tenseur de couplage hyperfin avec ^{11}B , donc à une rotation de la de la liaison P-B.

Dans le tableau IV.12, nous reportons cet ensemble de paramètres, calculés par une analyse de premier ordre, les

différentes interactions hyperfines étant relativement faibles.

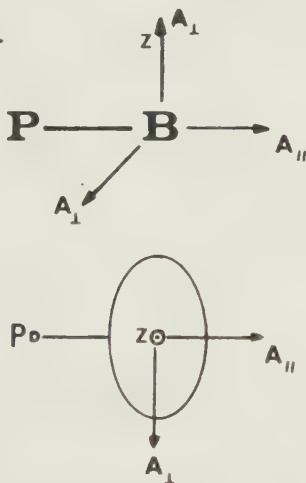
Tableau IV.12

Noyau	Valeurs principales	$A_{\perp}$	Cosinus dir.		
			λ	μ	ν
^{11}B	7.8 G	24.5	-0.47	0.47	± 0.74
	23.0				
	26.0				
^{31}P	37.0 G	37.5			
	38.0				
	49.5		-0.44	0.46	± 0.76
^1H	12.8 G	13.3			
	13.9				
	19.8		-0.55	0.48	± 0.67

Pour les tenseurs de symétrie axiale, seules les directions relatives à la composante parallèle sont connues avec une précision suffisante et figurent dans le tableau IV.12 . Les nombreuses superpositions de signaux, ainsi que la présence de l'isotope ^{10}B ($I = 3$, abondance naturelle : 20%) modifient en outre sensiblement les formes de raies et les orientations des vecteurs propres ne sont données qu'à 5° près environ. L'angle expérimental entre les directions $A_{\parallel}$ (^{11}B) et $A_{\parallel}$ (protons) n'est que de 6° . Compte tenu de

la précision expérimentale, ceci est bien cohérent avec une rotation du groupe BH_2 autour de la liaison P-B. La valeur $A_{\parallel}$ (^{11}B) étant inférieure à celle de $A_{\perp}$ (^{11}B), on assiste bien à une rotation du groupe BH_2 et non à des sauts brusques interchangeant les deux protons. En effet, de tels sauts conserveraient la forme allongée de l'ellipsoïde d'interaction hyperfine ($A_{\parallel} > A_{\perp}$) (figure IV.15)

Rotation



Sauts brusques

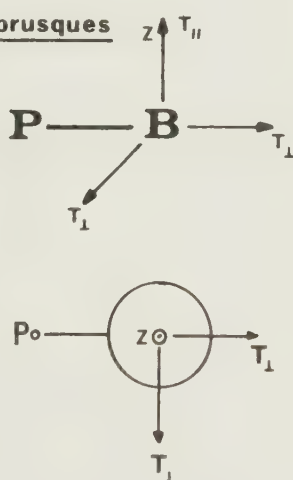


Fig. IV.15

Ceci semble confirmer la structure $\text{Ph}_3\text{P}\dot{\text{B}}\text{H}_2$ de notre radical. Les spectres obtenus avec le produit deutéré apportent une preuve supplémentaire à cette identification, puisque les signaux A de la figure IV.14 sont compatibles avec le radical $\text{Ph}_3\text{P}\dot{\text{B}}\text{D}_2$. Enfin, la valeur moyenne du tenseur g (2.0016) est tout à fait comparable à celle trouvée par Symons et al. dans le cas de $^-\text{BH}_3$ / 48 /.

2.2.4 Discussion

Nous représentons sur la figure IV.16 le système d'axes auquel se réfèrent les valeurs principales des tenseurs et que nous utilisons dans cette discussion.

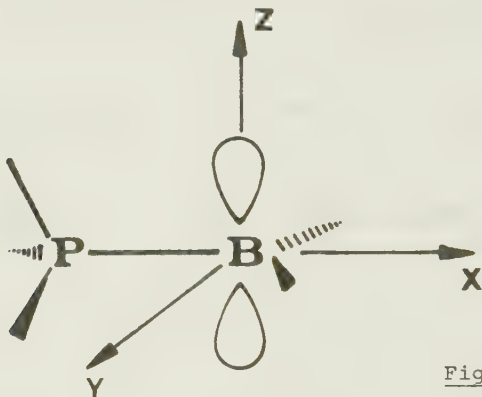


Fig.IV.16

* Interaction hyperfine avec le bore et les protons

Une des formes mésomères du radical piégé étant $\text{Ph}_3\text{P}^+-\bar{\text{B}}\text{H}_2$, on s'attend à ce que les composantes isotropes du couplage avec ^{11}B et les protons soient proches des valeurs correspondantes observées dans le cas de $\cdot\bar{\text{B}}\text{H}_3$ / 48 /. En fait, comme l'indique le tableau IV.13, si on admet la combinaison négative des signes des éléments du tenseur $\bar{\bar{\text{A}}}$ les valeurs relatives aux protons sont très voisines :

$$a_{\text{iso}} = - 15.4 \text{ G} \quad \text{pour } \text{Ph}_3\text{P}^+-\cdot\bar{\text{B}}\text{H}_2$$

$$a_{\text{iso}} = - 15.0 \text{ G} \quad \text{pour } \cdot\bar{\text{B}}\text{H}_3$$

Ceci nous conduit à attribuer le signe positif aux trois

composantes du tenseur de couplage hyperfin avec le bore, d'où

$$a_{\text{iso}}(^{11}\text{B}) = 19.4 \text{ G pour } \text{Ph}_3\text{P}^+ \cdot \text{BH}_2$$

$$a_{\text{iso}}(^{11}\text{B}) = 20.6 \text{ G pour } \cdot \text{BH}_3$$

Tableau IV.13

Couplage avec	$A_{\perp}$ (G)	$A_{\parallel}$ (G)	a_{iso} (G)
^{11}B	± 25.0	± 7.9	± 19.4
	± 25.0	∓ 7.9	± 14.0
protons	± 13.3	± 19.8	± 15.4
	± 13.3	∓ 19.8	± 2.2

On peut alors estimer les constantes de couplage T avec ^{11}B pour le radical immobile. Si T_z représente la composante dans la direction de l'orbitale $2p_z$, et si on admet que $A_{\perp}$ est égale à la moyenne $(T_y + T_z)/2$, alors

$$T_z = 2 A_{\perp} - A_{\parallel}$$

dans la mesure où T_y est voisin de $A_{\parallel}$.

Le tableau IV.14 rend compte de cette analyse. A l'aide des constantes de couplage isotrope et anisotrope respectivement associées à un électron 2s et 2p du bore atomique (valeurs définies dans le tableau II.1), on déduit les caractères s

et p de l'orbitale contenant l'électron non-apparié au niveau du bore.

Tableau IV.14

Radical	T_z	$T_x = T_y$	a_{iso}	τ_1	τ_2	c_s^2	c_p^2
$\text{Ph}_3\text{P}-\dot{\text{B}}\text{H}_2$	42.1 G	7.9	19.4	23	-11.5	0.026	0.76

**** Interaction hyperfine avec le phosphore**

Pour le radical immobile, si on tient compte de la polarisation de la liaison σ (contribution négative) et d'un recouvrement $p_\pi - p_\pi$ (contribution positive), les constantes de couplage anisotrope sont données par

$$\tau_x = D_x + 2B_0 (\rho_x - \rho_z/2)$$

$$\tau_y = D_y - B_0 (\rho_x + \rho_z)$$

$$\tau_z = D_z + 2B_0 (\rho_z - \rho_x/2)$$

où ρ_x , ρ_y , ρ_z sont les densités de spin dans les orbitales 3p du phosphore

$2B_0$ est la constante de couplage anisotrope d'un électron 3p du phosphore atomique

et D_x , D_y , D_z sont les composantes de l'interaction magnétique dipolaire entre un électron $2p_z$ du bore et un noyau ^{31}P situé à 1.93 Å.

Tableau IV.15

	Valeurs principales (G)	a _{iso}	τ_{II}	τ_I	$(\frac{\rho_z}{2} - \rho_x)$
I	37.0	41.5	8.0	-4.0	-0.028
	38.0				
	49.5				
II	-37.0	-41.5	-8.0	4.0	0.045
	-38.0				
	-49.5				
III	37.0	8.5	-57.5	29.0	0.27
	38.0				
	-49.5				
IV	-37.0	-8.5	57.5	-29.0	-0.25
	-38.0				
	49.5				

En calculant les valeurs de D d'après la méthode de
Mc Connell et Strathdee / 8 / ,

$$D_x = 1.91 \text{ G}$$

$$D_y = -1.26 \text{ G}$$

$$D_z = -0.65 \text{ G}$$

et en remarquant qu'à température ordinaire on observe la

moyenne

$$\tau_1 = \frac{D_y + D_z}{2} + B_0 \left(\frac{\rho_z}{2} - \rho_x \right)$$

on obtient pour chaque combinaison de signes des éléments de $\bar{A}$, une valeur de $(\rho_z/2 - \rho_x)$ (tableau IV.15)

Les deux dernières combinaisons (III et IV) peuvent être écartées, car la différence de densité de spin ne saurait être de l'ordre de 0.30 .

La combinaison I (signes positifs) implique une valeur de ρ_x positive qui est incompatible avec un fragment $P-BH_2$ plan. La seule combinaison compatible avec notre modèle est donc la combinaison II, qui nous donne les valeurs du tableau IV.16, où ρ_x est calculé en supposant que la liaison P-B est une hybride sp^3 , c'est à dire que la polarisation de spin dans l'orbitale p_x du phosphore est donnée par

$$\rho_x = 3 \cdot \rho_s = 3 \cdot \frac{a_{iso}}{A_{iso}} = -0.034$$

Tableau IV.16

$\bar{A}$	a_{iso}	τ_{II}	τ_1	c_s^2	ρ_x	ρ_z
- 37.5 G						
- 37.5	- 41.5	- 8.0	4.0	-0.011	-0.034	-0.022
- 49.5						

Les paramètres RPE sont donc compatibles avec une hybridation tétraédrique du phosphore, et un recouvrement $p_{\pi} - p_{\pi}$ faible. L'impossibilité de bloquer la rotation du BH_2 à -130°C semble en accord avec un tel recouvrement faible (il n'a pas été possible d'essayer un tel blocage à une température inférieure pour des raisons d'appareillage).

La comparaison avec les résultats obtenus précédemment pour les radicaux $\text{Ph}_3\text{P}-\dot{\text{C}}\text{H}_2$ / 54 / et $(\text{OH})_2\text{P}(\text{O})-\dot{\text{C}}\text{H}_2$ / 55 / (tableau IV.17) confirme de grandes similitudes entre ces composés, notamment en ce qui concerne la valeur absolue de la constante de couplage isotrope $a_{\text{iso}}(^{31}\text{P})$, et l'alignement de la direction de couplage hyperfin maximum avec l'axe moléculaire (angle $A_{\text{H}}(\text{P}) A_{\text{H}}(\text{B}) = 3^\circ$).

Il semble donc que pour $\text{Ph}_3\text{P}\dot{\text{B}}\text{H}_2$ la constante de couplage isotrope du phosphore soit négative et que le recouvrement $p_{\pi} - p_{\pi}$ soit négligeable.

Tableau IV.17

Radical	a_{iso}	ρ_{x}	ρ_{z}	Ref
$\text{Ph}_3\text{P}-\dot{\text{C}}\text{H}_2$	-40.3	-0.034	-0.006	54
$(\text{OH})_2\text{P}(\text{O})-\dot{\text{C}}\text{H}_2$	-41.5	-0.031	-0.010	55
$\text{Ph}_3\text{P}-\dot{\text{B}}\text{H}_2$	-41.5	-0.034	-0.022	56

3. DISCUSSION - CONFORMATION DES RADICAUX TRICOORDONNES

3.1. RADICAUX DU GROUPE IV

Les données expérimentales que nous avons recueillies pour $\text{Ph}_3^{13}\text{C}^\bullet$ et $\text{Ph}_3\text{Sn}^\bullet$ sont reportées dans la table IV.18 avec celles mentionnées dans la littérature pour les homologues $\text{Ph}_3\text{Si}^\bullet$ et $\text{Ph}_3\text{Ge}^\bullet$.

Tableau IV.18

	$\text{Ph}_3^{13}\text{C}^\bullet$	$\text{Ph}_3\text{Si}^\bullet$ *	$\text{Ph}_3\text{Ge}^\bullet$	$\text{Ph}_3\text{Sn}^\bullet$
c_s^2	0.02	0.06	0.11	0.16
c_p^2	0.73	0.62	0.74	0.73
$c_s^2 + c_p^2$	0.75	0.68	0.85	0.88
λ^2	36	10	6.7	4.5
$\theta(^{\circ})$	6	12	14	17
Ref.	23	25	26	24

* incertitude due au piégeage par paire

Le calcul de l'angle hors-du-plan θ à partir des valeurs de λ^2 montre que pour $\text{Ph}_3^{13}\dot{\text{C}}$ on obtient une structure du radical pratiquement plane. En effet, la densité de spin dans l'orbitale s , comparable à la densité de spin trouvée pour le radical $\dot{\text{C}}\text{H}_3$ (2-3%) / 51 /, qui est plan, nous amène à penser que cette densité de spin n'est due qu'à de la polarisation de spin, et que par conséquent, comme prévu, le radical triphénylméthyle est également plan.

Au fur et à mesure que l'on descend la colonne IV, on constate une diminution notable de la valeur de λ^2 , rendant compte de l'augmentation de l'angle hors-du-plan, et montrant que les radicaux deviennent de plus en plus pyramidaux.

Il est difficile de comparer les résultats avec ceux obtenus pour d'autres espèces $\text{R}_3\dot{\text{A}}$, car seuls les paramètres pour $\text{R} = \text{Phényle}$ ont été observés avec des monocristaux. Néanmoins une étude de radicaux $\text{Me}_3\dot{\text{A}}$ piégés dans une matrice d'adamantane par Lloyd et Rogers / 44 / montre que, mis à part les dérivés du carbone, la substitution d'un proton par un méthyle ne change pas la géométrie du radical. Lloyd et Rogers calculent l'angle θ à partir de la constante de couplage isotrope selon la méthode décrite par Jackel et Gordy / 57 /. Le tableau IV.19 montre qu'il n'y a pas de bouleversement lorsqu'on remplace CH_3 par un phényle. Sur la base de considérations d'électronégativité selon Pauling / 58 /, on admet qu'un groupe phényle est légèrement plus électronégatif que le méthyle, et que $\text{Ph}_3\dot{\text{A}}$ soit plus pyramidal que $\text{Me}_3\dot{\text{A}}$. Si cette hypothèse est confirmée pour les dérivés triphénylés du germanium et de l'étain, il n'en va pas de même pour les homologues du carbone et du silicium. Il semble donc que le concept d'électronégativité ne suffise pas.

Pour les composés du carbone et du silicium, il est vraisem-

blable que le raccourcissement de la liaison entre l'hétéro-atome central et le ligande augmente la répulsion entre les noyaux phényliques, favorise la conjugaison entre les phényles, et a pour conséquence que le dérivé triméthylé est plus pyramidal que le dérivé triphénylé.

Tableau IV.19

Angle hors-du-plan de radicaux $R_3\dot{A}$ ($^{\circ}$)

R	A			
	^{13}C	^{29}Si	^{73}Ge	^{119}Sn
Me	9	13	13.5	16.3
Ph	5	12	14	17.4

On doit cependant être prudent lors de l'interprétation de tels résultats, car le rôle de la matrice hôte peut être important /59,60/ (rôle des facteurs stériques lors de la réorientation d'une molécule phénylée).

3.2. LE RADICAL $\text{Ph}_3\dot{\text{P}}^+$ COMPARAISON AVEC LES ELEMENTS DES GROUPES VOISINS

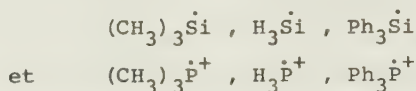
Nous rappelons dans le tableau IV.20 les résultats obtenus pour le radical $\text{Ph}_3\dot{\text{P}}^+$ piégé dans deux matrices cristallines / 61 /, ainsi que les valeurs correspondant à des radicaux intervenant dans la discussion (et pour lesquels nous avons recalculé les caractères c_s^2 et c_p^2 en utilisant les paramètres atomiques du tableau II.1)

Tableau IV.20

	Ref.	c_s^2	c_p^2	$c_s^2 + c_p^2$	λ^2	θ (°)	$\angle \text{RAR}$ (°)
$\dot{\text{P}}^+\text{Ph}_3(\text{Ph}_3\text{PBCl}_3)$		0.10	0.74	0.84	7.4	13.7	114.5
$\dot{\text{P}}^+\text{Ph}_3(\text{Ph}_3\text{PBF}_3)$		0.09	0.72	0.81	8.0	13.3	114.9
$\dot{\text{P}}^+\text{Bu}_3^{\text{n}}$	62	0.09	0.90	0.99	10	12.0	115.7
$\dot{\text{P}}^+\text{Me}_3$	46	0.10	0.87	0.97	8.7	12.8	115.2
$\dot{\text{P}}^+\text{H}_3$	62	0.14	0.87	1.01	6.2	14.2	113.7
$\dot{\text{Si}}\text{Ph}_3$	25	0.06	0.62	0.68	10.3	11.87	115.8
$\dot{\text{Si}}\text{Me}_3$	46	0.15	0.81	0.96	5.4	15.6	113.0
$\dot{\text{Si}}\text{H}_3$	57	0.16	0.80	0.96	5.0	16.1	112.6
$\dot{\text{Al}}\text{Me}_3^-$	62	0.31	0.74	1.05	2.3	21.2	107.6
$\dot{\text{Al}}\text{H}_3^-$	62	0.26	0.72	0.98	2.8	19.9	109.0

La variation de la conformation des radicaux AR_3 est souvent interprétée en termes de différence d'électronégativité entre l'atome central et les ligandes R. Ainsi λ^2 croît régulièrement lorsque l'on passe de $\dot{A}H_3^-$ à $\dot{Si}H_3$ et à $\dot{P}H_3^+$.

Cependant une telle explication n'est plus satisfaisante dans le cas des deux séries suivantes :



En effet, si on admet un pouvoir électro-attracteur croissant dans le sens indiqué par les constantes de Taft polaires / 63 /

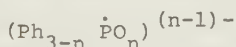
$$\sigma_{CH_3}^* < \sigma_H^* < \sigma_{Ph}^*$$

on s'attend à une diminution de λ^2 à l'intérieur de chaque série. De plus, puisque $\chi_{Si} = 1.90$ et $\chi_P = 2.19$ / 64 /, les valeurs relatives de λ^2 pour $Ph_3\dot{Si}$ et $Ph_3\dot{P}^+$ ne sont pas en accord avec les différences d'électronégativité. Cette observation rejoint celle que nous venons de faire pour les radicaux triphénylés du groupe IV, confirmant que le rôle de l'électronégativité ne soit pas déterminant dans le cas des radicaux $Ph_3\dot{A}$.

En comparant les résultats obtenus pour les radicaux $\dot{A}H_3$ ($A = Al^- , Si , P^+$) et les homologues $\dot{A}R_3$ ($R = alkyle$), Symons / 62 / constate que si la différence d'électronégativité "explique" bien la variation de l'angle hors-du-plan lorsqu'on passe de $\dot{A}H_3^-$ à $\dot{A}R_3^-$, il est alors impossible, par le même argument d'expliquer la variation (en sens inverse) entre $^+\dot{P}H_3$ et $^+\dot{P}R_3$. Symons essaie d'expliquer cette différence par l'effet de la charge positive sur le phosphore. En effet, l'effet d'hyperconjugaison augmentant avec la charge + sur l'atome central, Symons justifie ainsi de trouver un radical plus plan lorsque l'on passe de $\dot{Si}R_3$ à $^+\dot{P}R_3$.

Cette explication n'est pas vérifiée par nos résultats expérimentaux puisque $\text{Ph}_3\dot{\text{P}}^+$ est moins plan que $\text{Ph}_3\dot{\text{Si}}$.

Il nous a semblé intéressant d'intégrer $\text{Ph}_3\dot{\text{P}}^+$ dans la série



dont nous reportons dans le tableau IV.21 les paramètres λ^2 , c_s^2 et c_p^2 recalculés à l'aide des valeurs du tableau II.1, à partir des résultats déjà parus dans la littérature pour $n = 1, 2, 3$.

Tableau IV.21

Radical	λ^2	$c_s^2 + c_p^2$	Ref.
$\text{PO}_3^{\cdot--}$	3.18	0.67	65
$\text{Ph} \dot{\text{P}}\text{O}_2^-$	3.91	0.73	66
$\text{Ph}_2 \dot{\text{P}}\text{O}$	5.37	0.68	67
$\text{Ph}_3 \dot{\text{P}}^+$	7.40	0.84	

On constate donc une augmentation régulière du rapport d'hybridation lorsqu'on substitue progressivement un atome d'oxygène par un noyau benzénique. L'angle de déviation de la planéité passe alors de 19° pour $n=3$ à 13.5 pour $n=0$. Là encore, ces résultats sont en contradiction avec les variations d'électronégativité (O^- est certainement moins électroattracteur qu'un phényle), mais sont en accord avec une répulsion croissante entre les systèmes benzéniques.

On peut remarquer que ce comportement rejoint celui observé pour les molécules diamagnétiques PR_3 et AsR_3 dont les angles RAR mesurés par spectroscopie microonde augmentent avec l'électronégativité croissante du ligande. Devant l'impossibilité expérimentale d'observer l'évolution des radicaux correspondante, nous nous sommes proposé de calculer par CNDO/2 (à l'aide du programme de Dobosh / 68 /) les angles RAR interliaisons de ces radicaux. (cf. tableau IV.22)

Tableau IV.22

A \ R	H ($\chi=2.2$)	Cl ($\chi=3.1$)	F ($\chi=3.9$)
N ($\chi=3.04$)	NH_3 $107^\circ 3'$ * $107^\circ 9'$ † $^+\dot{\text{N}}\text{H}_3$ 120° †	NCl_3 $107^\circ 47'$ *	NF_3 $102^\circ 22'$ * $102^\circ 32'$ † $^+\dot{\text{N}}\text{F}_3$ $113^\circ 30'$ †
P ($\chi=2.19$)	PH_3 $93^\circ 27'$ * $92^\circ 16'$ † $^+\dot{\text{P}}\text{H}_3$ $109^\circ 12'$ †	PCl_3 $100^\circ 06'$ *	PF_3 102° * $107^\circ 40'$ † $^+\dot{\text{P}}\text{F}_3$ $116^\circ 42'$ †
As ($\chi=2.18$)	AsH_3 $91^\circ 50'$ *	AsCl_3 $98^\circ 25'$ *	AsF_3 102° *

* Résultats obtenus par spectroscopie microonde / 69, 70 /

† Résultats de calculs CNDO/2

Les angles RAR expérimentaux (obtenus par spectroscopie microonde) et les angles calculés par CNDO/2 varient de manière parallèle lorsqu'on passe de l'ammoniac ou de la

phosphine aux dérivés trifluorés correspondants. Cependant le sens de la variation est différent pour l'azote (diminution de l'angle en passant de NH_3 à NF_3) que pour le phosphore (augmentation de l'angle en passant de PH_3 à PF_3). Un résultat analogue est obtenu quand on détermine par CNDO/2 les angles relatifs aux ions-radicaux correspondants.

On constate donc une différence de comportement "conformationnel" entre les radicaux $^+\dot{\text{N}}\text{R}_3$ et $^+\dot{\text{P}}\text{R}_3$. Nous relèverons une autre différence entre les radicaux centrés sur l'azote ou le phosphore :

L'existence de deux espèces de $\text{Ph}_3\dot{\text{P}}^+$ en fonction de la molécule parente nous permet de penser que ce radical est sensible aux influences de l'environnement dans la maille cristalline. Ce phénomène a d'ailleurs conduit M.C.R. Symons à émettre des doutes sur notre identification / 71 /. Remarquons qu'il a récemment confirmé le piégeage de $\text{Ph}_3\dot{\text{P}}^+$ dans Ph_3PBCl_3 et reconnu l'exactitude de nos paramètres / 72 /.

En cela, $\text{Ph}_3\dot{\text{P}}^+$ s'oppose au radical $^+\dot{\text{N}}(\text{CH}_3)_3$ pour lequel Roncin et Michaut / 73 / ont mis en évidence l'absence de toute influence de la maille cristalline sur les paramètres RPE observés.

3.3 LE RADICAL $\text{Ph}_3\text{P}-\dot{\text{B}}\text{H}_2$

Nous rappelons dans le tableau IV.23 les résultats obtenus pour le radical Ph_3PBH_2 ainsi que ceux parus dans la littérature et concernant les radicaux $\text{Ph}_3\text{P}\dot{\text{C}}\text{H}_2$ et $^{13}\dot{\text{C}}\text{H}_3$. Ces résultats sont en accord avec une structure plane du radical Ph_3PBH_2 , le caractère s étant vraisemblablement dû à une polarisation des couches internes.

Ces radicaux sont donc plans, admettant une densité de spin de - 0.03 au niveau des protons, et dans la limite des approximations utilisées, une densité de spin sur l'atome central inférieure à 1.

Tableau IV.23

Radical	a_{iso}	τ_1	τ_2	c_s^2	c_p^2	Ref.
$Ph_3P-^{13}\dot{C}H_2$	36.0	46		0.03	0.96	53
$Ph_3P - \dot{B}H_2$	19.4	23	-11.5	0.02	0.76	
$H_3^{13}\dot{C}$	37.7	45		0.03	0.93	51

4. CONCLUSION

L'étude de radicaux triphénylés du groupe IV et la comparaison avec des radicaux analogues des groupes voisins nous a permis de mettre en évidence les caractéristiques suivantes :

- l'irradiation de monocristaux de substances organiques comportant un hétéroatome des groupes IV ou V nous a permis de piéger des radicaux du type $Ph_3\dot{A}$ où l'électron célibataire est fortement localisé sur A,

- pas plus l'argument de la différence d'électronégativité entre ligandes et atome central que l'effet d'hyperconjugaison ne permettent à eux seuls d'expliquer le comporte-

ment des radicaux étudiés,

- le caractère pyramidal des radicaux $\text{Ph}_3\dot{\text{A}}$ augmente quand on descend les colonnes IV ou V du tableau périodique, les seuls éléments admettant une conformation plane étant le carbone et l'azote,

- il est important de noter que l'influence de la matrice cristalline peut être grande, limitant quelque peu la portée des comparaisons entre les études faites sur des poudres et sur des monocristaux (pour des matrices différentes)

- les paramètres RPE observés dépendent donc de plusieurs effets : caractère pyramidal au niveau de l'atome central, "twist" des phényles, contraintes de la maille cristalline. Le piégeage d'un même radical dans plusieurs matrices cristallines différentes, et l'observation de l'interaction hyperfine avec certains atomes des phényles permettraient de mieux exprimer l'importance relative des divers phénomènes dont nous n'avons pu observer que l'effet global.

V RADICAUX TETRACOORDONNES DU GROUPE V

1. INTRODUCTION

L'objet de ce chapitre est l'étude de radicaux tétracoordonnés du groupe V, que nous appellerons radicaux de "type phosphoranyle", le phosphore étant de loin l'atome central le plus fréquemment rencontré dans ce genre de composés.

La dénomination de "radical phosphoranyle" apparaît pour la première fois en 1957 / 74 /. Elle fut attribuée à un intermédiaire réactionnel du type $Z_4\dot{P}$, ayant quatre liaisons covalentes sur un atome de phosphore contenant neuf électrons dans sa couche de valence.

Les radicaux phosphoranyles ont été identifiés par la technique de la RPE comme intermédiaires dans la réaction de radicaux avec le phosphore trivalent



et également comme résultat de la scission homolytique d'une liaison P-X (X=H, halogène) du type



L'existence des radicaux phosphoranyles (par ex. $\dot{P}F_4$, $\dot{P}O_4^-$) représente une sorte de défi aux théories de la valence, puisqu'il faut placer 9 électrons dans la couche de valence de l'atome de phosphore. Conformément à la théorie de la liaison de valence, le phosphore devient pentavalent par extension de sa couche de valence, et l'électron non-apparié occupe une des orbitales hybrides sp^3d dirigées vers

les sommets d'une bipyramide trigonale.

D'autre part, certains calculs d'orbitales moléculaires (M.O.) / 75 / suggèrent que l'électron non-apparié occupe une orbitale $3a_1$, avec plus de la moitié de la densité de spin dans les liaisons σ des ligandes en position axiale.

Si une telle structure de type bipyramide trigonale a été confirmée par des résultats RPE, d'autres résultats ont montré que la structure tétrahédrique pouvait également exister.

La figure V.1 représente schématiquement les différentes structures possibles : tétrahédriques (a) , bipyramide trigonale (b,c,d) et pyramide tétragonale (e)

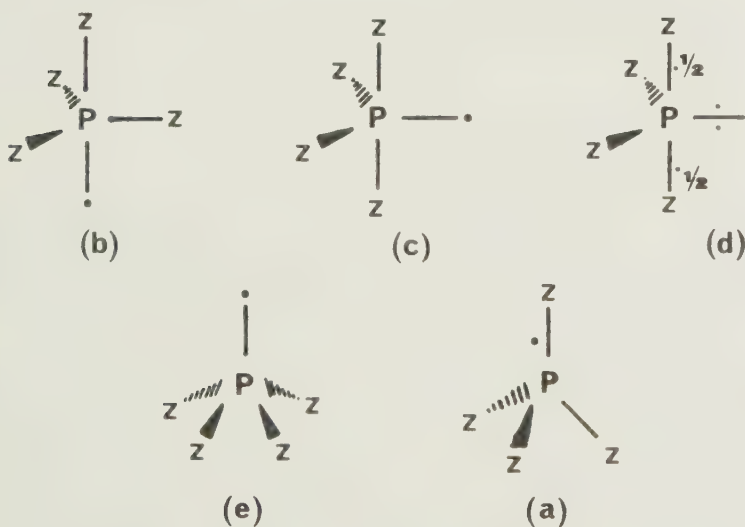


Fig. V.1

Dans ce travail, nous avons pu mettre en évidence :

- a) l'existence de radicaux phosphoranyles $\text{Ph}_3\text{P}^\bullet\text{-X}$ ($\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}$) et arsanyles $\text{Ph}_3\text{As}^\bullet\text{-X}$ ($\text{X}=\text{Cl}$) résultants de l'irradiation aux rayons X de substances organiques contenant des atomes du groupe V
- b) l'importance que revêt le fait d'effectuer les mesures RPE sur des systèmes orientés monocristallins, qui seuls permettent de connaître les orientations relatives des tenseurs, i.e. de tirer des conclusions précises quant à la structure du radical.

2. RADICAUX PHOSPHORANYLES

Durant ces dernières années, le nombre des études consacrées aux radicaux phosphoranyles n'a cessé de croître. Toutefois la majorité de ces études ont été faites en milieu liquide. A partir de la grande valeur du couplage hyperfin du phosphore (600 - 1200 G), la structure des radicaux phosphoranyles en solution a été souvent discutée en termes de bipyramide trigonale "tordue", où l'électron célibataire occupe une position équatoriale, en accord avec la structure calculée par Higuchi pour $\dot{\text{P}}\text{F}_4$ / 76 /.

Différentes études RPE se sont intéressées à la position occupée par les ligandes dans la bipyramide trigonale. Les règles ont été déduites des études des composés pentacoordonnés correspondants par Mutttert et al. / 77 / et Trippet / 78 /, qui prévoient que plus le ligande est électronégatif, plus il a

tendance à se placer en position apicale, alors qu'un ligande préférera une position équatoriale s'il est susceptible de former des liaisons $p_{\pi} - d_{\pi}$ avec le phosphore. Les résultats RPE obtenus avec les radicaux suggèrent que leur structure est gouvernée par les mêmes règles. De toutes les études RPE de radicaux phosphoranyles en phase solide, celles qui ont été effectuées sur des monocristaux ne représente qu'une petite part. C'est ainsi qu'avant ce travail, une seule étude avait été accomplie sur un monocristal : elle avait trait au radical $\text{POCl}_3^{\cdot-}$ /79 /. Pendant notre travail, paraît une deuxième étude, consacrée au radical $\text{PF}_4^{\cdot-}$ / 80 /. Dans les deux cas, les auteurs proposent une structure de type bipyramide trigonale, la répartition du spin étant cependant très différente pour ces deux radicaux : l'interaction hyperfine avec le phosphore a été considérée comme isotrope pour $\text{POCl}_3^{\cdot-}$, alors que l'anisotropie est bien marquée pour $\text{PF}_4^{\cdot-}$.

2.1 Le radical $\text{Ph}_3\text{P}^{\cdot-}\text{Cl}$

2.1.1 Monocristal irradié

Le monocristal de Ph_3PBCl_3 irradié est exactement le même que celui que nous avons décrit au chapitre IV, où nous discutons le radical $\text{Ph}_3\text{P}^{\cdot+}$. Nous avons également irradié (pendant une dizaine d'heures) un monocristal de $\text{Ph}_3\text{P}^{-10}\text{BCl}_3$. Le système d'axe est le même que celui de la figure IV.8a.

2.1.2 Analyse des spectres

Un exemple de spectre est donné dans la figure V.2.

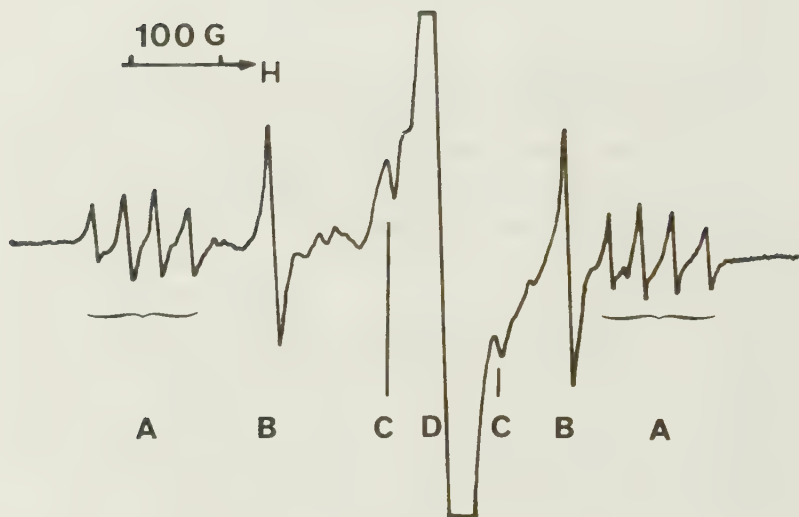


Fig.V.2

Il est formé d'un pic central (D) de grande largeur de raie, correspondant à un radical non identifié. Les signaux C sont dus au radical $\text{Ph}_2\dot{\text{P}}^+$ / 52 /. Les signaux qui nous intéressent ici sont ceux marqués A.

Immédiatement après irradiation, ces signaux sont de faible intensité, alors que les signaux B, dus au radical $\text{Ph}_3\dot{\text{P}}^+$ sont très intenses. Avec le temps (plusieurs semaines), au fur et à mesure de la diminution des signaux B, on assiste à une augmentation progressive de l'intensité des signaux A. Cette première constatation suggère que $\text{Ph}_3\dot{\text{P}}^+$ est un intermédiaire dans la formation du nouveau radical.

Les signaux A résultent de l'interaction hyperfine avec 2 noyaux : un de spin $1/2$, l'autre de spin $3/2$.

La grandeur du couplage avec le noyau de spin $1/2$ (environ 700 G) laisse peu de doute que ce couplage est dû au phosphore. Cependant, pour l'interaction avec le noyau de spin $3/2$,

il y a deux explications possibles :

- a) ^{11}B , $I = 3/2$, abondance naturelle 81 %
- b) ^{35}Cl , $I = 3/2$, abondance naturelle 75 %

L'obtention d'un spectre absolument identique lors de l'irradiation aux rayons X d'un monocristal de $\text{Ph}_3\text{P}-^{10}\text{BCl}_3$ (^{10}B , $I=3$, abond. nat. 19 %), comprenant moins de 1% de ^{11}B , écarte la première hypothèse et nous conduit à conclure que cette interaction est bien due au chlore.

La structure supplémentaire due au deuxième isotope du chlore (^{37}Cl , $I=3/2$, abond. nat. 25%) apparaît dans certaines orientations, mais la largeur de raie empêche de suivre l'évolution de ces signaux. De plus, dans certaines orientations, des signaux de faible intensité provenant d'autres espèces radicalaires empêchent la confirmation de notre hypothèse par l'étude de la structure hyperfine du ^{37}Cl .

2.1.3 Tenseurs calculés et radical piégé

L'évolution des signaux A en fonction de l'orientation du champ magnétique montre que, pour une orientation donnée, l'écart entre les 4 composantes de l'interaction hyperfine avec le chlore est le même, quelle que soit la valeur de M_I (^{31}P) considérée. Ceci nous a permis d'évaluer le couplage dû au phosphore en prenant le milieu de chaque quadruplet.

Nous avons ainsi pu optimiser par un calcul de perturbation au deuxième ordre le tenseur spectroscopique $\bar{g}$ et le tenseur de couplage hyperfin du phosphore. La faible amplitude de l'interaction hyperfine avec le chlore nous a autorisé à déterminer le tenseur $\bar{A}$ (Cl) par une analyse au premier ordre.

Ces résultats, ainsi que le tenseur du phosphore du radical $\text{Ph}_3\dot{\text{P}}^+$, sont indiqués dans le tableau V.1.

Tableau V.1

	Val. princ.	cosinus directeurs		
		λ	μ	ν
g	2.010	± 0.097	-0.324	0.941
	2.009	± 0.973	0.229	-0.021
	2.001	± 0.210	-0.917	-0.338
$A_{(^{31}\text{P})}$	720 G	± 0.347	-0.841	-0.414
	552	± 0.410	-0.261	0.874
	540	± 0.843	0.473	-0.254
$A_{(^{35}\text{Cl})}$	82 G	± 0.236	-0.881	-0.410
	34			
	34			
$A_{(^{31}\text{P})} (\text{Ph}_3\dot{\text{P}}^+)$	555 G	± 0.287	-0.860	-0.422
	317			
	315			

Tous ces tenseurs ayant une symétrie quasi-cylindrique, seuls les cosinus directeurs le long de l'axe de symétrie ont une réelle signification.

La présence d'un seul chlore dans le radical phosphoré A, le fait que le radical A semble bien se former à partir du radical $\text{Ph}_3\dot{\text{P}}^+$ comme nous l'indique l'évolution des spectres en

fonction du temps, ainsi que l'ordre de grandeur de l'interaction hyperfine avec le phosphore, tout cela nous conduit à identifier le radical A comme étant le radical triphénylchlorophosphoranyle Ph_3PCl / 81 /.

2.1.4 Discussion

Dans le tableau V.2 nous donnons la décomposition en partie isotrope et anisotrope de l'interaction hyperfine avec le phosphore (^{31}P) et le chlore (^{35}Cl), ainsi que les densités de spin calculées à partir des paramètres atomiques indiqués dans le tableau II.1 .

Tableau V.2

	a_{iso}	τ_1	τ_2	τ_3	c_s^2	c_p^2	c_p^2/c_s^2
^{31}P	604	116	-52	-64	0.16	0.54	3.4
^{35}Cl	50	32	-16	-16	0.02	0.30	15.0

Pour le phosphore, il n'y a guère de doute que les trois valeurs principales du tenseur de couplage hyperfin sont positives. Dans le cas du chlore, l'hypothèse de signes négatifs pour les deux plus petites valeurs donnerait des composantes anisotropes 78 -39 -39 , et par conséquent une densité de spin sur l'atome de chlore de 0.75. Ajoutée à la densité de spin sur le phosphore, cela nous donne une densité de spin totale de 1.45, ce qui nous a amené à rejeter cette hypothèse. Nous avons donc choisi le signe positif pour les trois valeurs principales du couplage

hyperfin aussi bien avec le phosphore qu'avec le chlore.

2.2 Le radical $\text{Ph}_3\text{P}^{\cdot}\text{Br}$

2.2.1 Monocristal irradié

Les monocristaux de $[\text{Ph}_3\text{PNH}_2]^+\text{Br}^-$ (pour la synthèse, voir appendice) ont été obtenus par lente évaporation d'une solution dans le méthanol. Une concentration satisfaisante de radicaux a été obtenue après irradiation à température ambiante pendant environ 2 heures. Sur la figure V.3 nous avons schématisé un monocristal de $[\text{Ph}_3\text{PNH}_2]^+\text{Br}^-$ avec le système d'axes auxquels se réfèrent les paramètres RPE.

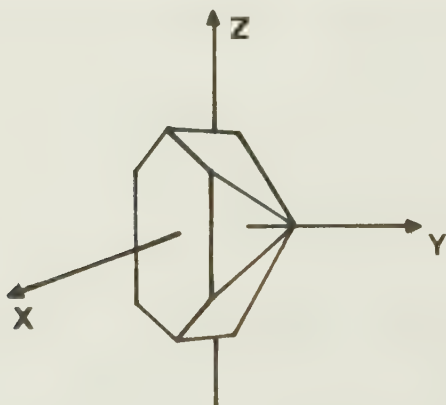


Fig. V.3

2.2.2 Analyse des spectres

Un exemple de spectre obtenu après irradiation est montré dans la figure V.4 .

Toute tentative d'étudier la variation angulaire des signaux en dehors du système d'axes de la figure V.3 est rapidement

vouée à l'échec, car on assiste à une multiplication des signaux rendant impossible toute analyse.

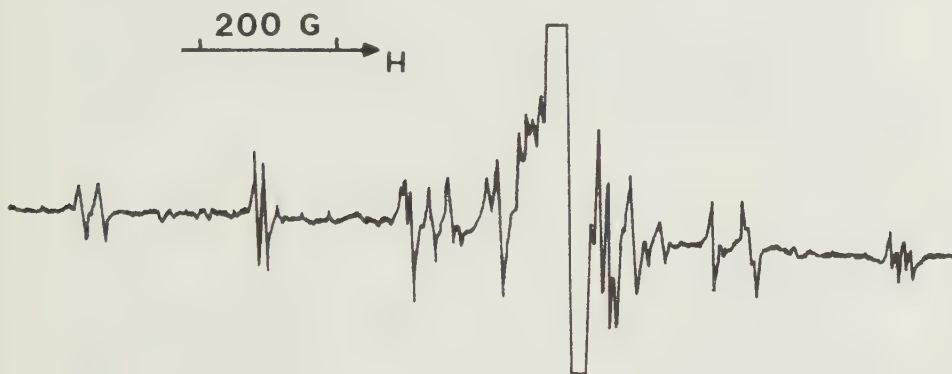


Fig. V.4

L'étude de la variation angulaire des signaux en fonction de l'orientation du champ magnétique (figure V.5) permet de

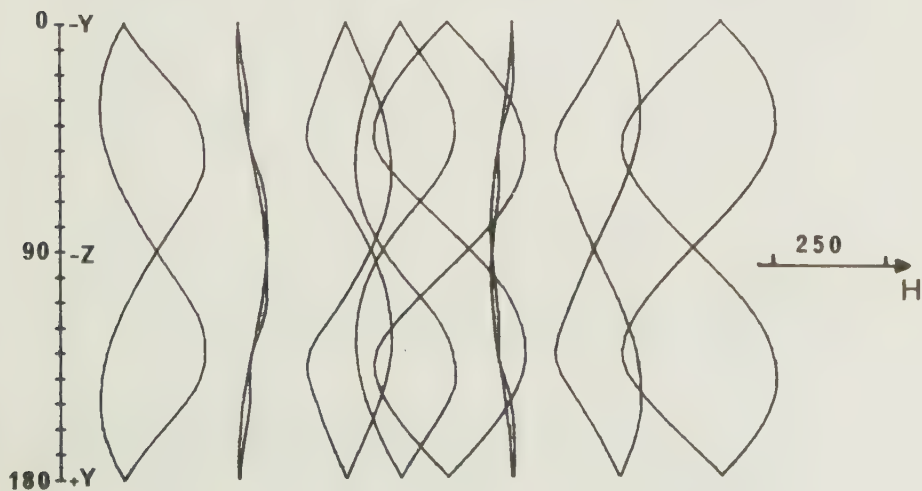


Fig. V.5

Nous n'avons reporté que les signaux relatifs à ^{81}Br .

constater que l'on est en présence d'une interaction hyperfine avec deux noyaux : l'un de spin $1/2$, qui de toute évidence est le phosphore, l'autre de spin $3/2$, vraisemblablement le brome. La présence de signaux supplémentaires dont les écartement sont en accord avec le rapport des rapports gyromagnétiques

$$\gamma_{81\text{Br}} / \gamma_{79\text{Br}} = 1.077$$

nous confirme que l'interaction avec le spin $3/2$ est bien due au brome.

La présence d'un seul brome et l'ordre de grandeur de l'interaction hyperfine avec le phosphore (comparable à ce que nous avons observé pour le radical Ph_3PCl) nous amène à proposer $\text{Ph}_3\text{P}^\bullet\text{-Br}$ comme identité de ce radical.

2.2.3 Tenseurs calculés

En considérant le milieu de chacun des quadruplets, nous avons effectué une première détermination des tenseurs $\bar{g}$ et $\bar{A}(^{31}\text{P})$ par un calcul de perturbation de deuxième ordre. La grandeur de l'interaction hyperfine avec le brome ne permet pas de déterminer le tenseur $\bar{A}(^{81}\text{Br})$ par une analyse au premier ordre comme nous l'avons fait pour le chlore dans le radical Ph_3PCl . Nous avons donc procédé par étapes :

1. Optimisation par un calcul de perturbation au deuxième ordre des tenseurs $\bar{g}$, $\bar{A}(^{31}\text{P})$ et $\bar{A}(^{81}\text{Br})$

en utilisant la méthode décrite au chap.III , tenant compte de la limitation du nombre de paramètres variables du programme MINUITS

2. Diagonalisation de l'hamiltonien en utilisant les paramètres calculés dans l'étape 1. Calcul de la différence entre les transitions $\Delta m_I = 0$ calculées par

perturbation au deuxième ordre et celles calculées par diagonalisation.

3. Cette différence sert à "corriger" les points expérimentaux, puis on recommence une optimisation selon l'étape 1 sur ces points corrigés

4. Nouvelle diagonalisation de l'hamiltonien avec les paramètres obtenus dans l'étape 3, et calcul d'une nouvelle différence entre les transitions calculées par perturbation et par diagonalisation. Comparaison entre les points calculés par diagonalisation et les vrais points expérimentaux, avec possibilité de répéter le cycle 3-4 plusieurs fois afin d'obtenir un bon accord entre les points expérimentaux et les points calculés (par diagonalisation)

Malgré plusieurs tentatives, nous n'avons pu trouver un accord satisfaisant, et nous avons dû répéter les étapes 1 à 4 en introduisant l'interaction quadripolaire.

Quoique généralement faible sur les transitions $\Delta m_I = 0$, l'effet quadripolaire a été suffisant pour nous permettre d'obtenir un bon accord entre les points expérimentaux et les points calculés par diagonalisation.

Le calcul permet de mettre en évidence l'existence de 4 sites cristallographiques, obéissant aux modifications suivantes des cosinus directeurs

$$\begin{matrix} X & Y & Z & \bar{X} & Y & Z & X & \bar{Y} & Z & X & Y & \bar{Z} \end{matrix}$$

Nous reportons dans le tableau V.3 les tenseurs calculés pour un site (les paramètres des autres sites se déduisent par simple changement des signes selon le principe que nous venons de décrire).

L'existence de 4 sites explique la grande multiplication des signaux lorsque l'on sort du système d'axes de la fig.V.3.

Tableau V.3

Val. princ.		cosinus directeurs		
g	2.056	0.544	-0.805	0.236
	2.045	0.571	0.149	-0.807
	1.994	0.614	0.573	0.541
A(^{31}P)	670 G	0.595	0.803	-0.015
	514	0.788	-0.580	0.205
	503	0.156	-0.134	-0.978
A(^{81}Br)	384 G	0.613	0.573	0.543
	126	0.056	0.654	-0.754
	119	0.787	-0.493	-0.368
P(^{81}Br)	- 7.8 G	0.518	0.237	-0.821
	- 6.3	0.639	-0.746	-0.622
	14.1	0.568	0.622	0.538

2.2.4 Discussion

Dans le tableau V.4 nous donnons la décomposition en parties isotrope et anisotropes de l'interaction hyperfine avec le phosphore et le brome (^{81}Br) , ainsi que les densités de spin calculées à l'aide des paramètres atomiques de la table II.1 .

Comme nous l'avions fait pour le radical $\text{Ph}_3\text{P}^{\cdot}\text{Cl}$, nous avons choisi le signe positif pour les trois valeurs principales du couplage hyperfin avec le phosphore et avec le brome.

Tableau V.4

Noyau	a_{iso}	τ_1	τ_2	τ_3	c_p^2	c_s^2	$c_p^2 + c_s^2$
^{31}P	562 G	107	-48	-59	0.50	0.15	0.65
^{81}Br	210 G	174	-84	-90	0.27	0.02	0.29

3. RADICAL ARSANYLE : $Ph_3As\dot{C}l$

Les radicaux arsanyles ont été beaucoup moins étudiés que les phosphoranyles, et seul le ion-radical $AsO_4^{\cdot-4}$, piégé lors d'études de défauts produits par irradiation γ ou X de composés minéraux du type RH_2AsO_4 ($R=K, Rb, Cs$, etc.), a été étudié dans des matrices monocristallines / 82 /.

La grande variété des résultats obtenus par des mesures effectuées sur des poudres, tant pour les valeurs des constantes isotropes qu'anisotropes, indique clairement que seules des études sur des monocristaux peuvent lever les nombreux doutes existant quant à la structure de ce type de radicaux.

Parallèlement à nos études des radicaux phosphoranyles, nous avons cherché à mettre en évidence l'existence et la structure d'un radical arsanyle : le radical triphénylchloro-arsanyle $Ph_3As\dot{C}l$

3.1 Monocristal irradié

Les monocristaux de $[\text{Ph}_3\text{AsCH}_3]^+\text{Cl}^-$ et $[\text{Ph}_3\text{As}^{13}\text{CH}_3]^+\text{Cl}^-$ (pour la synthèse voir appendice) ont été obtenus par lente évaporation d'une solution dans un mélange de chlorure de méthylène et de 1,2-dichloroéthane (1:1). Une irradiation pendant 20 minutes à température ambiante suffit pour avoir une concentration radicalaire satisfaisante.

Dans la figure V.6 nous avons schématisé un monocristal de $[\text{Ph}_3\text{As}^{13}\text{CH}_3]^+\text{Cl}^-$ avec le système d'axes auxquels se réfèrent les paramètres RPE.

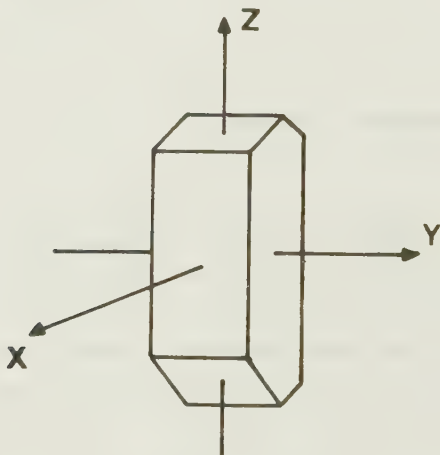


Fig. V.6

3.2 Analyse des spectres et radical piégé

La figure V.7 représente un exemple de spectre obtenu après irradiation d'un monocristal de $[\text{Ph}_3\text{As}^{13}\text{CH}_3]^+\text{Cl}^-$. Il apparaît clairement que ce large spectre provient de l'interaction avec deux noyaux distincts de spin 3/2. Le couplage le plus faible rend compte exactement de



Fig. V.7

l'interaction hyperfine avec les deux isotopes ^{35}Cl - ^{37}Cl (abondance relative 3:1 , rapport des γ : $^{35}\text{Cl}/^{37}\text{Cl} = 1.20$)

Le couplage le plus grand ne peut que résulter de l'interaction avec le noyau ^{75}As (abond. nat. 100%).

Cette hypothèse est confirmée par le fait qu'aucun changement n'intervient sur le spectre lorsque l'on irradie un monocristal non marqué au ^{13}C sur le groupe méthyle. Ceci nous amène à proposer $\text{Ph}_3\text{As}^+\text{Cl}^-$ comme identité de notre radical.

L'évolution des signaux en fonction de l'orientation du champ magnétique (figure V.8) confirme notre analyse et montre que notre radical est piégé en deux sites inéquivalents (seule a été reportée la variation des signaux dus à l'isotope ^{35}Cl).

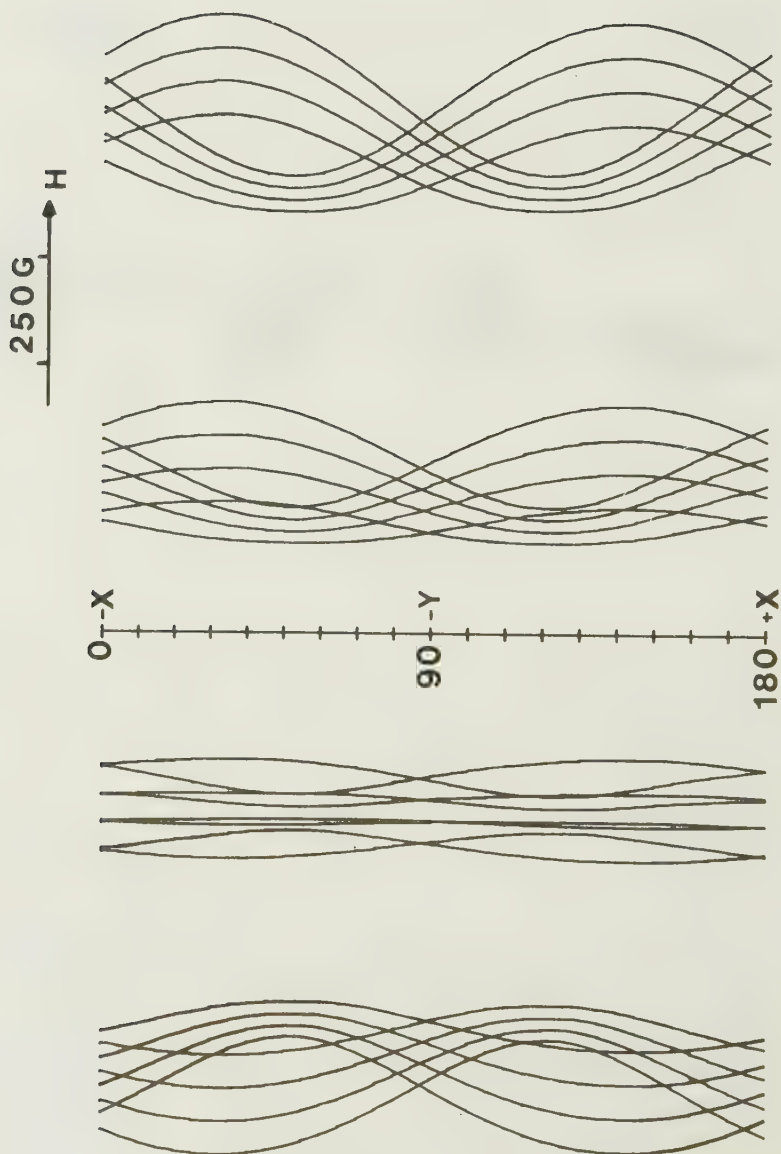


Fig. V.8

3.3 Tenseurs calculés

La grandeur de l'interaction hyperfine avec l'arsenic et la présence de deux spins nucléaires 3/2 rend impossible une analyse au premier ordre. Nous avons donc déterminé les tenseurs d'interaction hyperfine des deux noyaux ainsi que le tenseur spectroscopique $\bar{g}$ par la méthode d'optimisation décrite au chap. III, en passant par les mêmes étapes que nous venons de décrire pour le radical Ph_3PBr (p.90). Les tenseurs obtenus sont indiqués dans le tableau V.5 .

Tableau V.5

	Val. princ.	cosinus directeurs					
		Site 1			Site 2		
		λ	μ	ν	λ	μ	ν
g	2.020	0.597	0.775	-0.206	0.500	-0.846	0.184
	2.016	0.325	0.001	0.945	0.226	-0.078	-0.971
	2.000	0.733	-0.632	-0.251	0.836	0.527	0.152
A _(As)	806 G	0.700	-0.559	-0.442	0.804	0.486	0.342
	626						
	620						
A _(Cl)	77 G	0.779	-0.625	0.050	0.847	0.514	-0.132
	28						
	26						

L'effet quadripolaire sur les transitions $\Delta m_I = 0$ est généralement faible. La présence de signaux de faibles intensité

dus sans aucun doute à la présence d'un radical secondaire nous a empêché d'observer les transitions $\Delta m_I = \pm 1$ et ± 2 plus sensibles aux effets quadripolaires. L'interaction quadripolaire de ces noyaux nous reste donc inconnue. Cependant l'ordre de grandeur de cette interaction se situant entre 40 et 100 MHz, son effet sur les transitions $\Delta m_I = 0$ sera d'autant plus faible, et le fait de la négliger n'affecte pas de façon sensible les valeurs des autres paramètres RPE.

3.4. Discussion

Les constantes de couplage hyperfin ont été décomposées en parties isotrope et anisotropes en prenant l'hypothèse qu'elles sont toutes de signe positif, comme nous l'avons fait pour les deux radicaux précédents.

Les densités de spin ont été déterminées à partir des paramètres atomiques du tableau II.1 .

Les résultats de ces différents calculs sont reportés dans le tableau V.6 .

Tableau V.6

Noyau	a_{iso}	τ_1	τ_2	τ_3	c_p^2	c_s^2	$c_s^2 + c_p^2$
^{75}As	684 G	122	-58	-64	0.62	0.17	0.79
^{35}Cl	43 G	33	-15	-17	0.30	0.02	0.32

4. DISCUSSION : CONFORMATION DES RADICAUX DE TYPE PHOSPHORANYLE

Dans le tableau V.7 , nous rappelons les résultats que nous avons obtenus pour les radicaux phosphoranyles du type $\text{Ph}_3\text{A}^\cdot\text{X}$ (A= P, As , X= Cl, Br)

Tableau V.7

Radical :	$\text{Ph}_3\text{P}^\cdot\text{Cl}$		$\text{Ph}_3\text{P}^\cdot\text{Br}$		$\text{Ph}_3\text{As}^\cdot\text{Cl}$	
	^{31}P	^{35}Cl	^{31}P	^{81}Br	^{75}As	^{35}Cl
a_{iso}	604 G	50	562 G	210	684 G	43
τ_1	116	32	108	174	122	33
τ_2	-52	-16	-48	-84	-58	-15
τ_3	-64	-16	-59	-90	-64	-17
c_{P}^2	0.53	0.30	0.50	0.27	0.62	0.30
c_{S}^2	0.16	0.02	0.15	0.02	0.17	0.02
$c_{\text{S}}^2 + c_{\text{P}}^2$	0.70	0.32	0.65	0.29	0.79	0.32
$c_{\text{P}}^2/c_{\text{S}}^2$	3.4	15	3.3	13.5	3.6	14.5
$\sum c_i^2$	1.02		0.94		1.11	

L'analogie quasi parfaite entre les paramètres calculés pour les trois radicaux pourrait nous inciter à conclure qu'ils ont pratiquement la même structure, l'électron non-apparié se trouvant dans une orbitale hybride sp^3 sur l'atome central, et pratiquement dans une orbitale p pure de l'halogène.

L'examen des cosinus directeurs, permettant de calculer les angles entre les différentes orientations des valeurs principales $A_{||}$ de l'atome central et de l'halogène, et $g_{||}$ montre qu'il existe de sensibles différences entre les conformations de ces trois radicaux phosphoranyles.

4.1 Le radical $Ph_3P^{\bullet}Cl$

L'amplitude de l'interaction hyperfine isotrope est du même ordre de grandeur que la majorité des radicaux phosphoranyles étudiés en milieu liquide / 83 / , et auxquels on attribue une structure bipyramidale-trigonale avec l'électron non-apparié occupant une des positions équatoriales.

Si le radical $Ph_3P^{\bullet}Cl$ avait une telle structure, il est vraisemblable que le chlore occuperait une position axiale. Dans ce cas, la direction de $A_{||}$ (^{31}P) (dans le plan équatorial) et celle de $A_{||}$ (^{35}Cl) (dirigée selon la liaison P-Cl) seraient approximativement perpendiculaires. Si le chlore occupait une des positions équatoriales, cet angle entre les directions principales des tenseurs de couplage hyperfin serait ramené à 60° environ.

Cependant dans notre cas, l'angle expérimental entre $A_{||}$ (^{31}P) et $A_{||}$ (^{35}Cl) est de 70° , incompatible avec une structure de type bipyramide trigonale. La seule structure compatible avec les directions expérimentales est une structure de symétrie trigonale (C_{3v}) avec l'électron non-

apparié dans une orbitale anti-liante σ^* .

Cette hypothèse est confirmée par le fait qu'elle rend compte de l'angle de 4° entre les directions de $A_{||}$ (P) , $A_{||}$ (Cl) de $\text{Ph}_3\text{P}\dot{\text{C}}\text{l}$ et la direction $A_{||}$ (P) du radical $\text{Ph}_3\text{P}^{\dot{\text{P}}+}$, précurseur du radical chlorophosphoranyle.

4.2 Le radical $\text{Ph}_3\text{P}^{\dot{\text{P}}-\text{Br}}$

La comparaison des valeurs de c_s^2 , c_p^2 et c_p^2/c_s^2 du radical chloré que nous venons de discuter pourrait laisser présumer que ces deux radicaux phosphoranyles monohalogénés ont des conformations identiques. Cette hypothèse n'est pas confirmée lors de l'examen des différentes orientations des valeurs principales des différents tenseurs calculés. (cf tableau V.8)

Tableau V.8.

Directions	Angle ($^\circ$)
$A_{ }$ (Br) - $A_{ }$ (P)	35
$A_{ }$ (Br) - $P_{ }$ (Br)	4.5
$g_{ }$ - $A_{ }$ (P)	35
$g_{ }$ - $A_{ }$ (Br)	3
$g_{ }$ - $P_{ }$ (Br)	5

On constate en effet que l'angle entre les directions $A_{||}$ du phosphore et du brome est ici de 35° , alors qu'il n'était que de 7° dans le radical chloré. La substitution du chlore par le brome semble donc entraîner une distorsion de la géométrie C_{3v} , affectant de façon sensible les directions des valeurs principales, sans modifier fondamentalement la répartition du spin dans les diverses orbitales (la somme des densités de spin est de 1.02 pour $Ph_3P^{\cdot-}Cl$ et de 0.94 pour $Ph_3P^{\cdot-}Br$).

On peut également calculer la densité de spin c_p^2 sur le brome à l'aide de la valeur de $P_{||}$ (Br). En effet, le terme $P_{||}$ est relié à la constante de couplage quadripolaire par la relation

$$P_{||} = \frac{e^2 Q q_{zz}}{2 I (I-1)} \quad (V.1)$$

ce qui donne dans notre cas $e^2 Q q_{zz} = 84 \text{ G}$.

Si on décrit notre système par un modèle simple, consistant à créer un trou positif dans l'anion $(Ph_3PBr)^-$, dans lequel le groupe Ph_3P et le brome ont des couches de valence complètes, et où le couplage quadripolaire est nul, alors la fonction ϕ du trou n'est autre qu'une combinaison linéaire

$$\phi = c_s^2 4s(Br) + c_p^2 4p(Br) + c \psi(P)$$

et la constante de couplage quadripolaire qui en découle vaut

$$e^2 Q q_{zz} = -c_p^2 e^2 Q q_0 \quad (V.2)$$

où $e^2 Q q_0$ est la constante de couplage d'un électron entièrement localisé dans une orbitale $4p$ du brome.

$$e^2 Q q_0 (^{81}Br) = -228 \text{ G} \quad / 84 /$$

Avec notre valeur expérimentale de $e^2 Q q_{zz}$, on obtient une densité de spin $c_p^2 = 0.36$.

La densité de spin ainsi calculée est sensiblement plus grande que celle déterminée à partir du couplage hyperfin anisotrope $\tau_{||}$ (0.27). Compte tenu de la simplicité du modèle, et de l'impossibilité de déterminer avec plus de précision le tenseur quadripolaire (son effet sur les transitions $m_I=0$ est faible, et les transitions interdites sont pratiquement invisibles sur les spectres), l'ordre de grandeur reste malgré tout satisfaisant.

Nous avons choisi de donner une valeur positive à la constante de couplage quadripolaire, c'est à dire le même signe que $A_{||}$ (analogie avec $(CH_3)_2S-Br$ / 84 /).

On peut noter également que l'angle $g_{||} P_{||} (Br)$ (4°) correspond à ce que l'on pouvait attendre. En effet, la direction de $g_{||}$ est principalement donnée par l'atome dont le couplage spin-orbite est le plus élevé. Dans notre cas

$$(^{81}Br) = 2456 \text{ cm}^{-1}$$

$$(^{31}P) = 298 \text{ cm}^{-1}$$

ce qui correspond bien à un alignement de $g_{||}$ avec $P_{||} (Br)$ et $A_{||} (Br)$.

Les valeurs du tenseur $\bar{g}$ indiquent une anisotropie assez marquée. On peut représenter simplement l'orbitale anti-liante contenant l'électron célibataire, par une combinaison linéaire d'orbitales de valence 4s et 4p du brome et une hybride du phosphore. L'anisotropie de g serait alors due à un mélange entre les orbitales π et l'orbitale σ^* contenant l'électron célibataire. Le couplage spin-orbite du brome étant nettement plus grand, le shift des valeurs de g sera essentiellement dû aux termes mélangeant l'orbitale σ^* et les orbitales 4p du brome. On peut alors écrire, en

tenant compte du fait que les électrons π sur le brome sont dans les orbitales atomiques p_x et p_y / 86 /

$$g_{||} = g_0 - b^2 \lambda^2 / \Delta E^2$$

$$g_{\perp} = g_0 + 2b^2 \lambda / \Delta E - 2b^2 \lambda^2 / \Delta E^2$$

où $b^2 = c_p^2$

λ = constante de couplage spin-orbite

ΔE = différence d'énergie entre l'orbitale σ^* et les orbitales $4p_x$ et $4p_y$ du brome

On peut résoudre ce système d'équations à l'aide des paramètres $g_{||}$ et $g_{\perp}$ du tableau V.3 , et on obtient une valeur de $c_p^2 = 0.15$. La grande différence avec la densité de spin calculée soit à partir du couplage hyperfin anisotrope (0.27) , soit à partir du couplage quadripolaire (0.36) semble compatible avec la distorsion de géométrie observée pour les directions $A_{||}$ du phosphore et du brome (35°) et montrant les limites du modèle simpliste adopté pour cette discussion.

4.3 Le radical $\text{Ph}_3\text{As}^+\text{Cl}^-$

Les densités de spin calculées pour ce radical arsanyle ne se différencient des paramètres des radicaux phosphoranyles précédents que par une densité légèrement plus grande sur l'atome central (0.79 pour ^{75}As au lieu de 0.65 - 0.70 pour ^{31}P), essentiellement due à l'augmentation du caractère p (0.62 au lieu de 0.53 - 0.50), et une densité de spin totale légèrement supérieure (1.1 au lieu de 1.02 et 0.94). Comme pour les deux radicaux précédents, les paramètres de la table V.7 indiquent que l'électron célibataire est dans

une orbitale hybride sp^3 sur l'arsenic, et pratiquement dans une orbitale p pure sur l'halogène.

L'angle calculé entre les directions $A_{||}$ (As) et $A_{||}$ (Cl) est de 28° . Afin de démontrer que cet angle n'est pas dû à une imprécision de calcul ou de mesure, nous avons étudié la variation des signaux RPE de ce radical en fonction de la rotation du monocristal autour d'un axe perpendiculaire au plan contenant les valeurs maximum $A_{||}$ (As) et $A_{||}$ (Cl). Une telle étude a été possible grâce au support goniométrique mis au point dans notre laboratoire / 14 / et permettant de donner au monocristal toutes les orientations possibles. Ainsi que le montre la figure V.9, l'angle expérimental ainsi obtenu est d'environ 25° , en excellent accord avec l'angle calculé à partir des cosinus directeurs.

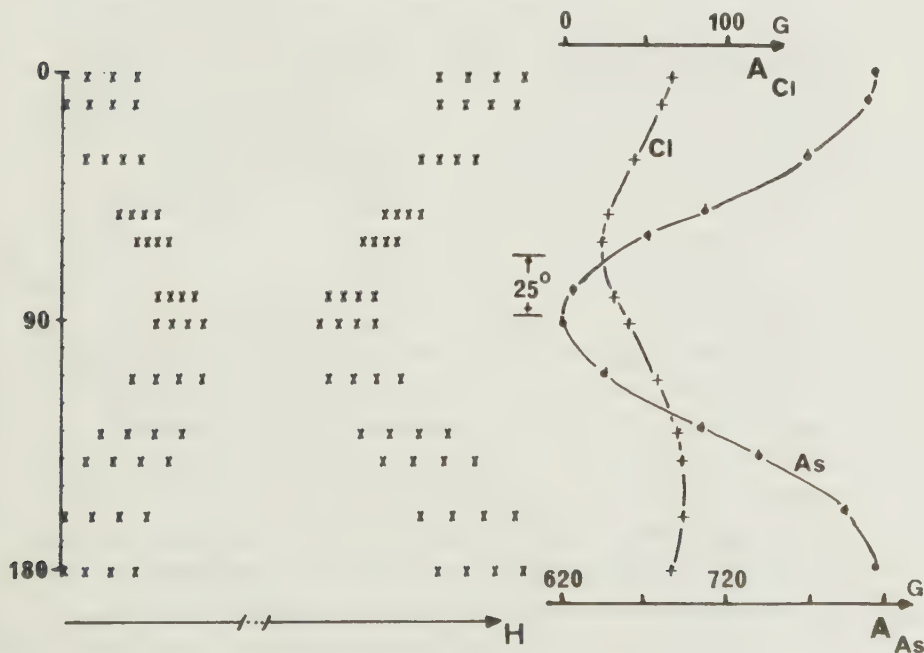


Fig. V.9

4.4 Conclusion

Ainsi nous avons pu mettre en évidence le fait que parmi les trois radicaux étudiés :

- $\text{Ph}_3\text{P}^\bullet\text{Cl}$ possède une structure de symétrie C_{3v} ,
l'électron non-apparié étant dans une orbitale anti-liante σ^* , les directions de $A_{||}$ (P) et $A_{||}(\text{Cl})$ étant presque parallèles

- les radicaux $\text{Ph}_3\text{P}^\bullet\text{Br}$ et $\text{Ph}_3\text{As}^\bullet\text{Cl}$ semblent posséder une structure intermédiaire entre une géométrie C_{3v} et une géométrie C_{2v} , observée pour $\dot{\text{P}}\text{F}_4 / 80^\circ$, où $A_{||}$ (P) et $A_{||}(\text{F}_{\text{axial}})$ sont perpendiculaires (ici l'angle entre $A_{||}$ (atome central) et $A_{||}$ (halogène) est de l'ordre de $30\text{-}35^\circ$)

Les radicaux triphénylphosphoranyles monohalogénés semblent donc préférer une conformation tétragonale (C_{3v} ou C_{3v} déformé), s'opposant à la majeure partie des phosphoranyles reportés dans la littérature, et auxquels on attribue généralement une structure de type bipyramide trigonale.

La raison d'un tel comportement n'est pas évidente, pas plus que l'explication de la distorsion de géométrie entraînant un angle de $30\text{-}35^\circ$ entre $A_{||}$ de l'atome central et de l'halogène pour les deux derniers radicaux étudiés.

On peut toutefois remarquer que si une bipyramide trigonale a 6 électrons dans des orbitales liantes et 3 électrons dans des orbitales non-liantes, la géométrie C_{3v} possède 8 électrons dans des orbitales liantes et un électron dans une orbitale anti-liante.

Il est vraisemblable que la géométrie C_{3v} est plus répandue que ne le laissent prévoir les résultats expérimentaux des radicaux phosphoranyles obtenus lors d'études sur des solutions (i.e. sans aucune information quant aux directions).

D'autre part, il est probable que la différence d'énergie entre les deux conformations limites (pyramide tétragonale - bipyramide trigonale) est faible : 2-3 Kcal selon des études CNDO sur le radical $\dot{\text{P}}\text{H}_3\text{OH}$ / 87 /. Il est donc tout à fait possible que les contraintes à l'intérieur de la maille cristalline soient suffisantes pour imposer au radical l'une ou l'autre structure.

On remarquera de plus que pas plus la différence d'électro-négativité entre le chlore et le brome (3.16 - 2.96) que celle entre le phosphore et l'arsenic (2.19 - 2.18) ne permettent d'expliquer les différences observées entre $\text{Ph}_3\text{P}\dot{\text{P}}\text{-Cl}$ et $\text{Ph}_3\text{P}\dot{\text{P}}\text{-Br}$ d'une part, ni entre $\text{Ph}_3\text{P}\dot{\text{P}}\text{-Cl}$ et $\text{Ph}_3\text{As}\dot{\text{P}}\text{-Cl}$ de l'autre.

Nous avons enfin montré l'importance que revêt le fait d'effectuer les mesures RPE sur des systèmes monocristallins orientés. En effet, seules ces dernières permettent d'obtenir des informations quant à l'orientation relative des différents tenseurs calculés, seule manière de pouvoir discuter sans ambiguïté de la géométrie du radical considéré.

VI RADICAUX AYANT UNE COORDINATION DIFFERENTE DE 3 OU 4

Dans les chapitres précédents, nous nous sommes intéressé aux radicaux tri- et tétra-coordonnés des groupes IV et V.

Dans ce chapitre, nous nous proposons de présenter les résultats obtenus pour des radicaux bi- et penta-coordonnés des mêmes groupes ayant également des phényles pour ligandes. Le premier, bi-coordonné, est le radical $\text{Ph}_2\text{P}^\cdot$, dont l'étude nous a permis de mettre en évidence l'effet de l'environnement sur le couplage hyperfin.

Le deuxième, penta-coordonné, est le radical $\text{Ph}_5\text{Sn}^\cdot$, pour lequel nous proposons un mécanisme possible de formation dans la maille cristalline à partir du tétraphénylétain (Ph_4Sn).

1. UN RADICAL BI-COORDONNE : $\text{Ph}_2\text{P}^\cdot$

Avant ce travail, le radical diphénylphosphinyle a avait déjà été étudié dans trois matrices cristallines différentes : Ph_3P / 88 / , Ph_3PO et Ph_2PSH / 52 /. Nous présentons ici les paramètres RPE de ce radical piégé dans un monocristal de Ph_3PBH_3 . Nous montrons également comment, à l'intérieur de la même matrice cristalline, la réorientation du radical $\text{Ph}_2\text{P}^\cdot$ provoquée par une élévation de température se répercute sur les paramètres RPE.

1.1 Monocristal irradié et spectres obtenus

Les monocristaux de triphénylphosphineborane et de triphénylphosphinedeutéroborane sont les mêmes que ceux présentés dans le chapitre IV lors de la discussion du radical Ph_3PBH_2 . Ces monocristaux appartiennent au groupe P2_1 et possèdent 8 molécules par maille / 89 / . Nous avons alors montré comment une irradiation aux rayons X de 30 minutes à 10°C permettait de piéger exclusivement le radical Ph_3PBH_2 . Dans le cas qui nous préoccupe ici, une irradiation de plusieurs heures à température ambiante (40 kV, 40 mA) provoque l'apparition de signaux supplémentaires marqués A sur la figure VI.1a .

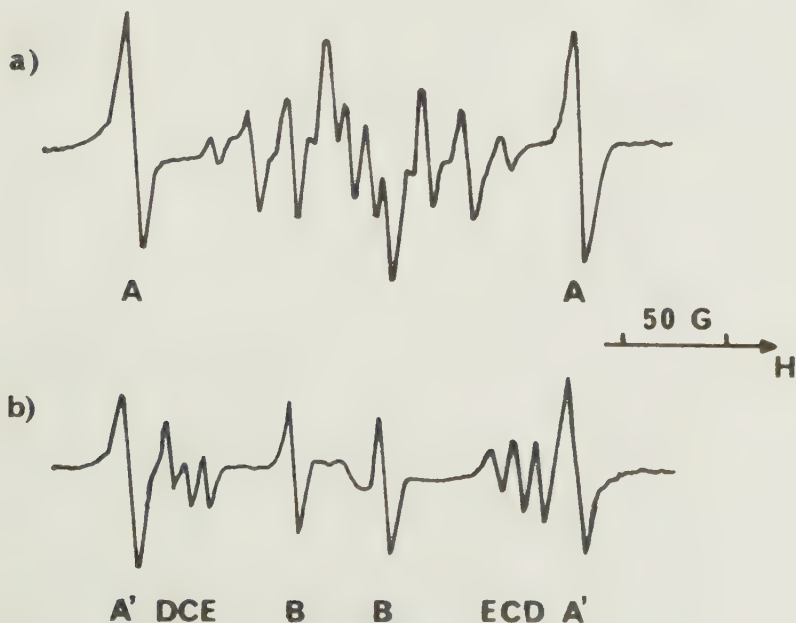


Fig. VI.1

Le spectre de la figure VI.1a se modifie sous l'effet de deux facteurs :

- le temps : en effet, après irradiation à température ordinaire, il y a simultanément disparition progressive des signaux dus à Ph_3PBH_2 et augmentation des signaux marqués A .
- la température : le recuit à 130°C d'un cristal irradié entraîne la disparition rapide du radical localisé sur le bore. Un chauffage prolongé du cristal à 130°C provoque une décroissance de l'intensité des signaux A , puis l'apparition des signaux marqués B, C, D, E sur la fig.VI.1b.

L'étude de la variation angulaire des signaux A permet de constater qu'ils rendent bien compte de l'interaction hyperfine avec le phosphore, pour un radical piégé dans deux sites cristallographiques différents.

1.2 Tenseurs calculés et radical piégé

a) avant chauffage à 130°C

Nous présentons dans le tableau VI.1 :

- les tenseurs $\bar{g}$ et d'interaction hyperfine calculés par la méthode de perturbation au deuxième ordre déjà décrite
- la décomposition en constantes isotrope et anisotropes du tenseur d'interaction hyperfine. Nous n'avons évidemment retenu que la combinaison de signes donnant une densité de spin totale inférieure à 1.
- les caractères s et p de l'orbitale contenant l'électron non-apparié, calculés à partir des paramètres atomiques de la table II.1 (p.23)

- l'angle entre les directions de $g_{\max}$ et de $A_{\parallel}$

Tableau VI.1

Site	val. princ.	cosinus λ	directeurs μ	ν	$\hat{g}_{\parallel} A_{\parallel}$	a_{iso}	$\tau_{\parallel}$	c_p^2	c_s^2
A_1	2.009	0.138	0.598	-0.789	87.6°	155	164	0.76	0.04
	2.004	-0.180	-0.768	-0.613					
	2.002	-0.973	0.227	0.001					
	319 G	0.989	-0.142	0.013					
	75								
	72								
A_2	2.009	0.089	0.571	-0.815	89°	152	164	0.76	0.04
	2.004	-0.538	-0.660	-0.522					
	2.001	-0.837	0.486	0.248					
	316 G	0.874	-0.429	-0.224					
	75								
	66								

Les divers paramètres du tableau VI.1 permettent les constatations suivantes :

- le spin est essentiellement localisé dans une orbitale p de l'atome central (^{31}P)
- la direction de cette orbitale (donnée par la direction de $A_{\parallel}$) est pratiquement perpendiculaire à la direction de $g_{\max}$
- la valeur de g dans la direction de $A_{\parallel}$ est voisine de celle de l'électron libre.

Ceci correspond à la situation prévue théoriquement pour un radical du type $\dot{A}B_2$, telle que l'ont décrite Atkins et Symons / 42 / et que nous rappelons schématiquement dans la figure VI.2 .

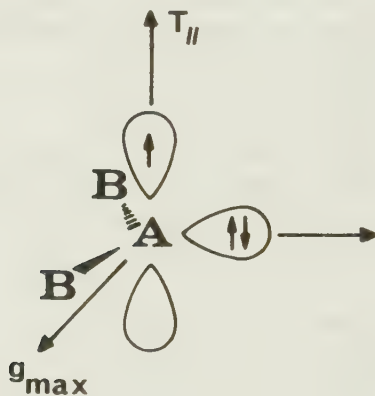


Fig. VI.2

Nous pouvons donc affirmer être en présence du radical diphénylphosphinyle $Ph_2\dot{P}$, piégé dans deux sites différents,

b) après chauffage à 130 °C (signaux A' , B, C, D, E)

L'étude de la variation angulaire des signaux A' , B, C, D et E nous a permis de calculer les tenseurs $\bar{g}$ et d'interaction hyperfine pour chaque espèce radicalaire du spectre de la figure VI.1b . Nous reportons les résultats obtenus dans le tableau VI.2 .

La décomposition en constantes isotropes et anisotropes ainsi que l'évaluation des caractères s et p de l'orbitale contenant l'électron célibataire ont été effectuées selon le même processus que pour les paramètres correspondant aux

Tableau VI.2

Site	val. princ.	cosinus directeurs			$\widehat{A_{II}}$	a_{iso}	τ_{II}	c_p^2
A ₁ '	2.008 2.003 2.001	0.113	-0.442	0.889	89°	155	165	0.76
	320 G 75 70	0.992	0.004	0.889				
A ₂ '	2.009 2.004 2.001	0.127	-0.439	0.889	89°	153	164	0.76
	317 G 76 65							
B	2.012 2.004 2.001	0.361	-0.507	-0.782	86°	93	170	0.78
	263 G 9 7	0.247	0.885	-0.393				
C	2.011 2.004 2.001	0.078	-0.429	0.896	89°	96	163	0.75
	259 G 30 0	0.670	-0.632	-0.387				
D	2.011 2.003 2.001	0.078	-0.487	0.869	84°	93	165	0.76
	258 G 17 4	0.935	0.352	-0.009				
E	2.012 2.003 2.000	0.138	-0.407	0.902	89°	89	164	0.76
	253 G 13 3	0.985	-0.038	-0.168				

signaux A (avant chauffage).

L'examen des résultats permet de constater que chaque espèce radicalaire remplit les conditions d'identification du radical $\text{Ph}_2\dot{\text{P}}$, à savoir :

- caractère p élevé
- directions de $A_{\parallel}$ et de g_{max} perpendiculaires

La multiplication des signaux pourrait être due

- soit à des modifications partielles de la maille cristalline avec la température
- soit à la réorientation d'une même espèce radicalaire dans la maille cristalline.

Le chauffage prolongé à 130 °C du cristal non-irradié, suivi d'une exposition aux rayons X dans les conditions décrites au paragraphe 1.1, ne provoque pas l'apparition sur le spectre RPE des signaux supplémentaires B-E. Nous pouvons donc écarter la première hypothèse ci-dessus.

Il semble donc que l'on assiste à la réorientation du radical $\text{Ph}_2\dot{\text{P}}$ dans la maille cristalline lors de l'élévation de température.

1.3 Discussion

L'examen des cosinus directeurs (tableau VI.2) confirme qu'il n'apparaît pas de très graves perturbations dans la conformation du radical lors du chauffage, puisque l'angle $g_{\text{max}} A_{\parallel}$ reste voisin de 90° (seul le site C subit une légère distorsion de 6°). De plus, la direction de g_{max} (correspondant à la direction perpendiculaire au plan C_{2v} de la molécule R_2P), dans la limite de la précision expérimentale, reste invariante pour les sites A', C, D, E. La direction de $A_{\parallel}$ donnant l'orientation de l'orbitale $3p_z$ du phosphore, on remarque que l'on passe d'un site à l'autre par une

rotation de 22^0 environ autour de la direction de $g_{\max}$
(tableau VI.3 .

Tableau VI.3

Angles entre les A_{II}						
	A'_1	A'_2	B	C	D	E
A'_1		21	72	44	21	3
A'_2	1		86	22	43	18
B	64	64		75	56	74
C	1	1	63		65	41
D	3	4	66	4		24
E	2	2	60	2	6	
Angles entre les $g_{\max}$						

Seul le site B admet des directions non conformes au processus précédent. Les différences observées sont toutefois en accord avec la scission homolytique d'une liaison phosphore-carbone différente de celle intervenant dans les autres sites.

* Influence de la réorientation sur le couplage hyperfin

Alors que la constante de couplage anisotrope τ_{II} reste comprise entre 163 et 170 G , on assiste à une variation

de la constante de couplage isotrope de l'ordre de 40% (de 90 à 155 G). Une telle variation est d'autant plus remarquable qu'elle a lieu à l'intérieur de la même matrice cristalline.

Le fait que la densité de spin dans l'orbitale $3p_z$ du phosphore reste voisine de 77% indique apparemment que la réorientation du radical ne résulte pas de contraintes stériques affectant l'angle de torsion des noyaux phényles. En effet une modification de cet angle devrait entraîner une variation de la délocalisation du spin sur les phényles, donc de la densité de spin sur le phosphore.

Roncin et al / 59 / ont montré que l'interaction avec les moments de dipôle associés aux liaisons des molécules voisines pouvait être important, surtout lorsque le caractère π du radical était fortement marqué : pour $(CH_3)_3Si$, a_{iso} varie de 129 à 183 G en fonction de la matrice hôte.

Dans notre cas, une telle interaction entre les moments dipolaires des liaisons des molécules voisines et le doublet libre de $Ph_2\dot{P}$ peut entraîner une déviation de l'orbitale non-liante hors du plan C-P-C et provoquer l'apparition d'un très faible caractère s au niveau de l'orbitale contenant l'électron non-apparié. Seule la constante de couplage isotrope sera sensible à une telle variation, alors que la répercussion sur la constante anisotrope restera dans les limites de l'incertitude expérimentale.

On remarquera que le choix de signes négatifs pour les valeurs perpendiculaires du tenseur de couplage hyperfin pour les sites B, C, D, E de ce travail, ainsi que pour les radicaux $Ph_2\dot{P}$ piégés dans Ph_3PO et $Ph_2P(S)H$ donnerait les valeurs reportées dans le tableau VI.4 .

Ces valeurs, caractérisées par a_{iso} petit et c_p^2 de l'ordre de 0.85 , sont parfaitement compatibles avec le radical $Ph_2\dot{P}$.

Tableau VI.4

Site	Val. princ.	a_{iso}	τ_H	c_p^2
B	263 G - 9 - 7	82	180	0.84
C	259 G - 30 0	76	183	0.85
D	258 G - 17 - 4	79	179	0.83
E	253 G - 13 - 3	79	174	0.81
Ph_3PO		83	180	0.84
$Ph_2P(S)H$		81	194	0.90

Un tel choix ne semble par conséquent pas invraisemblable. Il impliquerait une délocalisation plus faible sur les phényles (i.e. augmentation de la densité de spin sur le phosphore), ce qui pourrait correspondre à des contraintes stériques affectant l'angle de torsion des noyaux phényliques. Cependant un tel phénomène ne saurait expliquer à lui seul la forte variation de la valeur de a_{iso} (variation encore plus grande que celle précédemment discutée), de sorte que notre choix initial (signe positif pour les trois

valeurs principales de $\bar{A}$) semble plus réaliste.

***Influence de la réorientation sur le tenseur
spectroscopique $\bar{g}$*

Si l'on décrit le radical $\text{Ph}_2\dot{\text{P}}$ par un modèle simple $\text{H}_2\dot{\text{P}}$, on peut écrire sa configuration électronique fondamentale (figure VI.3) :

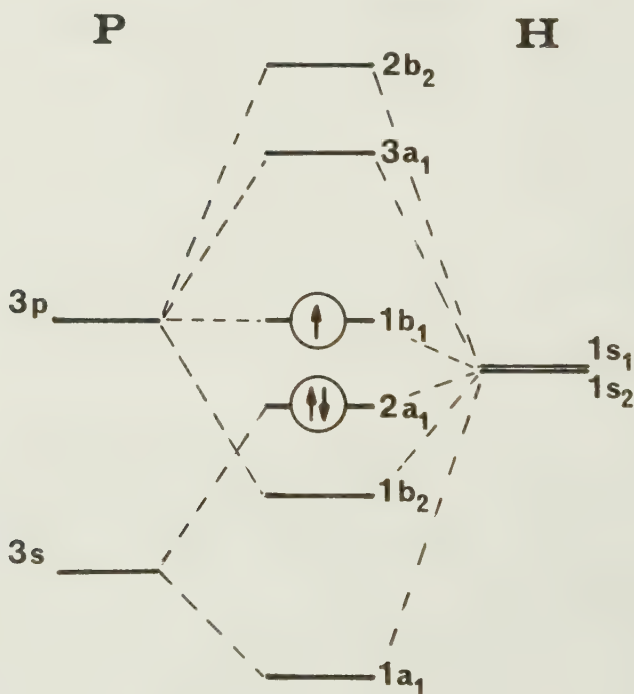
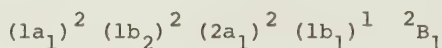


Fig. VI.3 Schéma LCAO-MO des niveaux
d'énergie de la molécule PH_2
(symétrie C_{2v})

La variation de g (par rapport à la valeur $g_e=2.0023$) dans la direction de $g_{\max}$ est provoquée par un mélange entre l'orbitale a_1 contenant le doublet libre, et l'orbitale b_1 contenant l'électron célibataire / 42 /. Une interaction entre les molécules voisines et le doublet libre abaissera l'énergie de a_1 , augmentant la différence ($E_{a_1} - E_{b_1}$), d'où une diminution de Δg .

Ceci est effectivement observé dans notre cas :

en effet pour a_{iso} compris entre 90 et 96 G, la valeur de $g_{\max}$ est comprise entre 2.011 et 2.012, alors que pour a_{iso} compris entre 152 et 156 G, la valeur de $g_{\max}$ est comprise entre 2.008 et 2.009.

Les paramètres relatifs à $\text{Ph}_2\dot{\text{P}}$ piégé dans d'autres matrices cristallines suivent également cette corrélation (cf tableau VI.5)

Tableau VI.5

Monocristal	Site	c_p^2	a_{iso}	$g_{\max}$
Ph_3PBH_3	A	0.76	155	2.008
	E	0.76	89	2.012
Ph_3P	1	0.80	96	2.012
	2	0.59	105	2.012
Ph_3PO		0.83	93	2.012
$\text{Ph}_2\text{P(S)H}$		0.83	102	2.009

Seul le site 2 relatif au cristal Ph_3P semble échapper à la "règle". Toutefois, dans ce dernier cas, d'une part la baisse considérable de c_p^2 semble indiquer une contrainte de nature stérique favorisant une plus grande délocalisation du spin sur les cycles phényliques, et d'autre part l'incertitude expérimentale limite la portée d'une telle discussion ($\tau_{||} = 53 \pm 35$ G).

*** Conclusion

Nous avons donc mis en évidence comment, à l'intérieur d'un même cristal moléculaire, les constantes de couplage hyperfin sont sensibles aux interactions entre le radical et son environnement. On peut donc s'attendre à ce que ces effets puissent être importants lorsque l'on varie fortement la matrice hôte. Ceci est en accord avec les observations de Roncin et al / 41 / concernant les paramètres RPE du radical $\dot{\text{Ge}}(\text{CH}_3)_3$ (cf chap. IV).

2. UN RADICAL PENTA-COORDONNE : $\text{Ph}_5\dot{\text{Sn}}$

Dans le chapitre IV (radicaux tricoordonnés) nous avons traité le radical $\text{Ph}_3\dot{\text{Sn}}$, obtenu en irradiant un monocristal de tétraphénylétain. Le spectre résultant d'une telle irradiation a été reporté dans la figure IV.5. Nous n'avions alors traité que les signaux marqués A sur le spectre. Dans ce paragraphe, nous nous proposons d'étudier les signaux B et C de ce même spectre reproduit partiellement dans la figure VI.4.

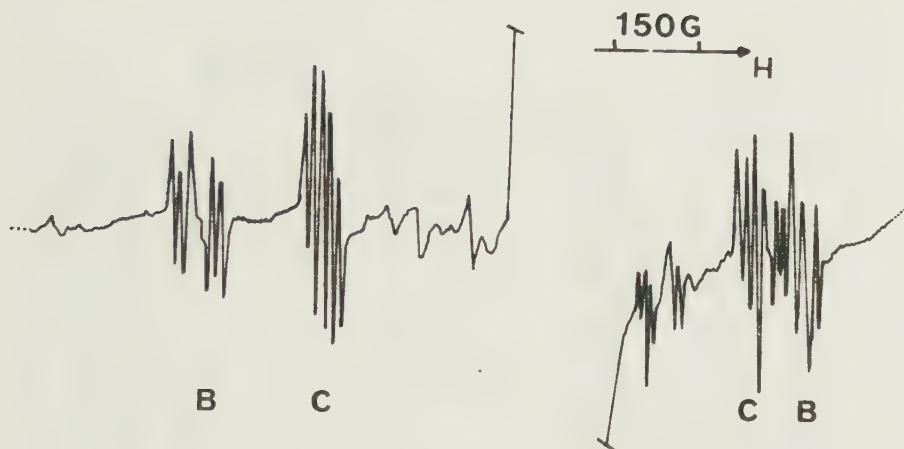


Fig. VI.4

2.1. Monocristal irradié et spectres RPE

Comme nous venons de le faire remarquer, le radical dont nous allons parler est obtenu simultanément au radical $\text{Ph}_3\dot{\text{S}}\text{n}$ lors de l'irradiation aux rayons X d'un monocristal de Ph_4Sn . La description du cristal, du système d'axes, et les considérations cristallographiques ont été données au paragraphe 1.2.1 du chapitre IV.

La figure VI.5 illustre la variation des signaux B et C en fonction de l'orientation du champ magnétique dans le plan XOZ. Les couplages observés sont pratiquement dans le rapport des γ

$$\gamma_{119\text{Sn}} / \gamma_{117\text{Sn}} = 1.046$$

(Sur la figure VI.5, le trait plein correspond à l'isotope ^{119}Sn , les pointillés à l'isotope ^{117}Sn .)

Nous en concluons que les signaux B et C sont dus à l'interaction hyperfine avec les noyaux ^{117}Sn et ^{119}Sn .

Les divers paramètres reportés dans les différents tableaux de ce chapitre sont tous relatifs à l'isotope ^{119}Sn .

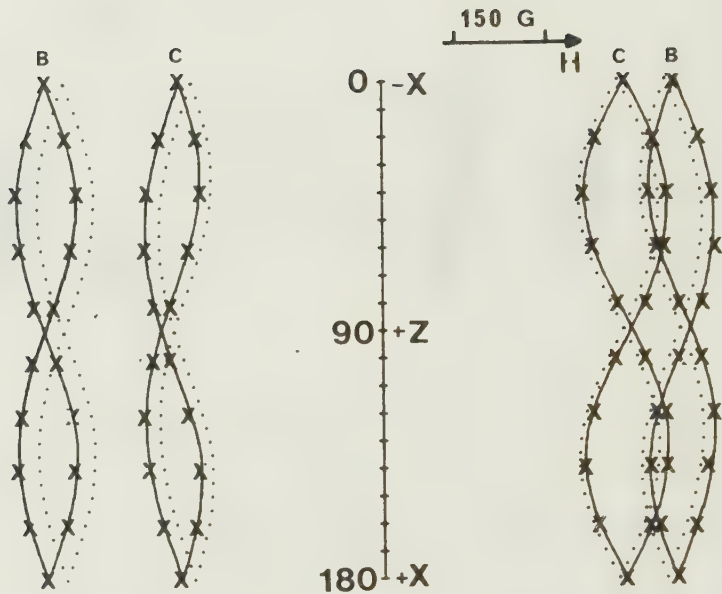


Fig.IV.5

2.2 Tenseurs calculés

A partir des courbes de la figure VI.5, on peut obtenir les paramètres de deux espèces radicalaires en choisissant

- d'une part, les combinaisons $B'B''$, $C'C''$ pour lesquelles les tenseurs spectroscopiques $\bar{g}$ sont assez voisins l'un de l'autre :

1.994 , 2.007 , 2.021 et 1.973 , 2.003 , 1.997

-d'autre part, les combinaisons $B'C''$ et $C'B''$, pour lesquelles les tenseurs spectroscopiques $\bar{g}$ sont très différents l'un de l'autre :

1.996 , 1.961 . 1.952 et 2.044 , 2.038 , 2.063

Cette dernière combinaison semble irréaliste, et nous l'avons écartée. Le choix des combinaisons $B'B''$ et $C'C''$ permet de calculer les tenseurs du tableau VI.5, obtenus

par la méthode de perturbation au deuxième ordre et vérification par diagonalisation directe de l'hamiltonien (selon la méthode de travail déjà décrite) .

Tableau VI.5

Radical	Val. princ.	cosinus directeurs		
B	1.994	0.571	0.476	0.668
	2.007	0.593	0.323	-0.738
	2.021	0.567	-0.817	0.097
	1258 G	0.521	0.647	-0.559
	926			
	916			
C	1.973	0.694	0.688	-0.225
	2.003	0.708	-0.700	-0.006
	1.997	0.156	0.161	0.974
	976 G	0.467	0.649	-0.600
	627			
	622			

La décomposition en constantes isotropes et anisotropes a été faite en choisissant une combinaison de signes positifs des trois valeurs principales du tenseur de couplage hyperfin. Les caractères c_s^2 et c_p^2 sont estimés à partir des paramètres atomiques du tableau II.1. (cf tableau VI.6)

Tableau V.6

Radical	a_{iso}	τ_1	τ_2	τ_3	c_s^2	c_p^2	$c_s^2 + c_p^2$
B	1033 G	225	-107	-117	0.09	0.35	0.44
C	741 G	235	-114	-119	0.06	0.36	0.42

Conformément à ce qui avait été dit pour le radical $\text{Ph}_3\dot{\text{Sn}}$, on obtient les paramètres relatifs aux 7 autres sites à partir des positions de Wickoff pour le groupe d'espace $\text{P}\bar{4}2_1\text{c}$. Nous reportons dans le tableau VI.7 les cosinus directeurs des directions de $A_{||}$ pour les 8 sites des radicaux B et C, ainsi que les 8 directions Sn-C données par les paramètres cristallographiques de la molécule parente Ph_4Sn .

2.3. Discussion

* Identification du radical

Nous donnons dans le tableau VI.8 une liste des valeurs de paramètres RPE parues dans la littérature pour des radicaux stannés.

On remarquera que la densité de spin totale sur l'hétéroatome central passe de 90 % pour le radical tricoordonné à 60 % pour le radical tétracoordonné et à seulement 40 % pour les espèces B et C de ce travail.

Comme nous l'avions fait pour le radical $\text{Ph}_3\dot{\text{Sn}}$, nous avons

- 1) calculé les 28 angles inter-liaisons Sn-C à partir des paramètres cristallographiques et les 28 angles

Tableau VI.7

Cristallo. Rad. B Rad. C	Sites							
	1	2	3	4	5	6	7	8
	B1	B2	B3	B4	B5	B6	B7	B8
	0.109	-0.109	-0.815	0.815	-0.109	0.109	0.815	-0.815
	0.815	-0.815	0.109	-0.109	0.815	-0.815	0.109	-0.109
	0.568	0.568	-0.568	-0.568	-0.568	-0.568	0.568	0.568
	B1	B2	B3	B4	B5	B6	B7	B8
	-0.517	-0.509	0.644	0.645	-0.645	-0.644	0.517	0.509
	0.628	0.670	0.500	0.542	0.542	0.500	0.628	0.670
	0.581	-0.539	0.579	-0.538	-0.538	0.579	0.581	-0.539
	C1	C2	C3	C4	C5	C6	C7	C8
	-0.486	-0.482	0.640	0.642	-0.642	-0.640	0.486	0.482
	0.621	0.673	0.467	0.505	0.505	0.467	0.621	0.673
	0.615	-0.561	0.609	-0.576	-0.576	0.609	0.615	-0.561

entre les directions de A_{II} pour les deux espèces radicalaires B et C. Ainsi que le montre le tableau VI.9, les angles calculés sont en bon accord.

2) montré qu'une rotation de 45° environ autour de l'axe Z fait coïncider chaque direction de A_{II} avec une direction Sn-C (tableau VI.10)

Ces observations nous permettent de conclure que

- les radicaux B et C ne sont que faiblement centrés sur l'atome d'étain

- l'orbitale 5p participant à l'orbitale moléculaire contenant l'électron non-apparié est alignée avec une

Tableau VI.8

Radical	$\bar{A}$ (^{119}Sn)	$\bar{g}$	a_{iso}	τ	c_s^2	c_p^2	$c_s^2 + c_p^2$
$\text{Ph}_3\dot{\text{Sn}}$ / 24/	2335 G	2.007	1866	469	0.16	0.73	0.89
	1636	2.002		-237			
	1629	1.988		-237			
$\text{Me}_3\dot{\text{Sn}}$ / 38/	2157	2.024	1611	546	0.14	0.85	0.99
	1415	2.029		-196			
	1262	1.995		-349			
$\text{Me}_4\dot{\text{Sn}}$ / 38/	2101		1815	286	0.16	0.44	0.60
	1672			-143			
	1672			-143			
$\text{Me}_5\dot{\text{Sn}}$ / 38/	650		483	167	0.04	0.26	0.30
	400			- 83			
	400			- 83			

liaison Sn-C de la molécule parente.

Ces propriétés sont assez proches de celles que l'on peut attendre pour le radical $\text{Ph}_5\dot{\text{Sn}}$. En effet, un calcul théorique (calcul variationnel par la méthode monocentrique / 90/) a montré que la conformation la plus stable pour la molécule SnH_5 est une bipyramide trigonale (symétrie D_{3h}) / 91 /, dont l'énergie est légèrement inférieure à celle de la géométrie "pyramide base carrée" (sym. C_{4v}). Entre ces deux conformations, il paraît possible qu'une légère distortion puisse engendrer une géométrie C_{2v} , permettant à une orbitale atomique 5p de l'étain alignée avec une direction

Tableau VI.9

Angles entre les 8 directions cristallo. Sn-C

	1	2	3	4	5	6	7	8
1	2	70	71	71	71	13	59	81
2	70	2	71	71	14	71	81	60
3	71	71	2	70	60	81	13	71
4	71	71	70	2	81	60	71	13
5	71	14	60	81	2	70	71	71
6	13	71	81	60	70	2	71	71
7	59	81	13	71	71	71	2	70
8	81	60	71	13	71	71	70	2

Angles entre les 8 direct. A_{II} pour l'espèce B

	B1	B2	B3	B4	B5	B6	B7	B8
B1	1	69	71	72	69	11	62	81
B2	69	1	72	71	11	70	81	61
B3	71	72	1	69	62	80	11	69
B4	72	71	69	1	80	62	69	11
B5	69	11	62	80	1	68	72	71
B6	11	70	80	62	68	1	71	72
B7	62	81	11	69	72	71	1	69
B8	81	61	69	11	71	72	69	1

Angles entre les 8 direct. A_{II} pour l'espèce C

	C1	C2	C3	C4	C5	C6	C7	C8
C1	1	72	69	69	74	12	58	80
C2	72	1	70	69	13	73	80	58
C3	69	70	1	72	58	79	12	73
C4	69	69	72	1	79	58	74	13
C5	74	13	58	79	1	72	69	69
C6	12	73	79	58	72	1	69	70
C7	58	80	12	74	69	69	1	72
C8	80	58	73	12	69	70	72	1

Tableau VI.10

Angles de rotation autour de l'axe Z

Sites EPR rad. B			Sites cristallo.			Sites EPR rad. C		
Angle			Angle					
B1	+	46°	-	1	-	44°	+	C1
B2	+	46	-	2	-	44	+	C2
B3	+	45	-	3	-	42	+	C3
B4	+	47	-	4	-	42	+	C4
B5	+	43	-	5	-	44	+	C5
B6	+	44	-	6	-	44	+	C6
B7	+	43	-	7	-	42	+	C7
B8	+	46	-	8	-	47	+	C8

étain-ligande, de participer à la formation de l'orbitale moléculaire contenant l'électron non-apparié.

Des effets de matrices peuvent donc engendrer une distorsion de la géométrie du radical $\text{Ph}_5\text{Sn}^\cdot$, faisant apparaître des interactions hyperfines semblables à celles observées pour les espèces B et C.

Nous avons également envisagé une structure de type $\text{Ph}_3\text{Sn}-\text{O}^\cdot$ pour les espèces radicalaires B et C. Cependant après irradiation de cristaux de Ph_4Sn conservés plusieurs semaines d'une part sous atmosphère d'oxygène, d'autre part sous atmosphère d'azote, nous n'avons constaté aucune différence sur les spectres RPE, ce qui nous a conduits à éliminer cette

hypothèse d'un radical oxyde.

* Proposition de mécanisme

La présence simultanée, dans le monocristal de tétra-phénylétain irradié, des radicaux $\text{Ph}_3\dot{\text{Sn}}$ et $\text{Ph}_5\dot{\text{Sn}}$ nous permet de penser que le radical pentacoordonné pourrait résulter de l'attaque du radical $\text{Ph}^\bullet$ sur une molécule de Ph_4Sn , avec les étapes suivantes : (figure VI.6)

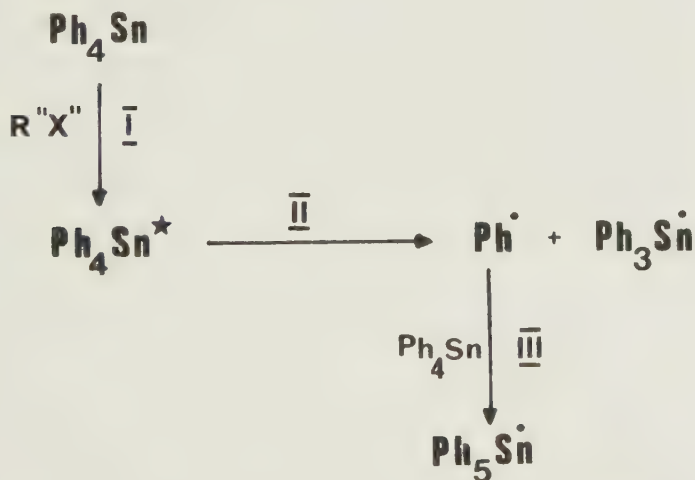


Fig. VI.6

I. Production d'un cation Ph_4Sn^+ instable qui capte un électron, engendrant ainsi une molécule dans un état électronique excité $\text{Ph}_4\text{Sn}^\bullet$

II. Scission de $\text{Ph}_4\text{Sn}^\bullet$ donnant les radicaux phényle ($\text{Ph}^\bullet$) et triphénylétain ($\text{Ph}_3\dot{\text{Sn}}$).

III. Migration du radical phényle dans la matrice

cristalline, et fixation de ce radical sur une molécule de Ph_4Sn intacte.

Une telle migration d'un noyau benzénique dans le cristal peut paraître surprenante. Cependant il a déjà été démontré que les dérivés multiphénylés des éléments du groupe IV peuvent parfois posséder des cavités suffisamment grandes pour permettre le piégeage d'une molécule de solvant aromatique lors de la cristallisation / 92 /.

De plus, il est probable que des contraintes de la matrice cristalline empêchent le radical $\text{Ph}_5\text{Sn}^\bullet$ d'adopter sa conformation la plus stable (bipyramide trigonale). Des distorsions (dépendant par exemple du chemin suivi par le noyau phénylique) pourraient ainsi expliquer les différences observées dans les paramètres RPE pour les radicaux B et C.

VII CONCLUSION

Notre travail, portant sur les radicaux tri- et tétra-coordonnés créés lors de l'irradiation de composés organiques polyphénylés comportant un atome des groupes IV et V , nous a permis les observations suivantes :

- dans le cas d'un radical tricoordonné, le radical piégé est essentiellement localisé sur l'atome central, la délocalisation sur les noyaux phényles restant faible

- les radicaux tricoordonnés sont pyramidaux, à l'exception du radical $\text{Ph}_3\dot{\text{C}}$ qui est plan, le caractère pyramidal augmentant lorsqu' on descend la colonne IV du tableau périodique. La comparaison avec des radicaux tri-coordonnés des groupes voisins a mis en évidence que le concept d'électronégativité ne pouvait à lui seul expliquer les variations de géométrie. De plus, nous avons montré que la géométrie du radical était également sensible aux influences de son environnement dans le monocristal.

- les radicaux triphénylphosphoranyles monohalogénés du type $\text{Ph}_3\text{A}\dot{\text{X}}$ ($\text{A} = \text{P}, \text{As}$, $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$) ne possèdent pas une structure de type bipyramide trigonale, généralement rapportée dans la littérature pour les radicaux phosphoranyles, mais préfèrent une structure intermédiaire entre la bipyramide trigonale et le tétraèdre, l'électron se trouvant dans une orbitale anti-liante σ^* . Cette étude a démontré l'importance déterminante de pouvoir effectuer les mesures RPE sur un système monocristallin orienté, seul susceptible de donner les orientations relatives des différentes orbitales, donc de connaître la géométrie du radical avec exactitude.

En outre, l'étude de radicaux de coordinations différentes (II et V) nous a permis d'une part de montrer l'effet de l'environnement sur le couplage hyperfin du radical $\text{Ph}_2\dot{\text{P}}$, et d'autre part, lors de l'irradiation du tétraphénylétain, de mettre en évidence l'existence du radical $\text{Ph}_5\dot{\text{Sn}}$, pour lequel nous avons proposé un mécanisme de formation dans la maille cristalline.

APPENDICE

SYNTHESES DES SUBSTANCES ETUDIEES

1. Dérivés organo-carbonné : $(C_6D_5)_3^{13}CH$

Le deuétro-triphénylméthyle- ^{13}C a été préparé dans notre laboratoire selon le schéma de réaction suivant :

a) synthèse de $(C_6D_5)_3^{13}COOH$ selon la méthode de Baret et Pichat / 93 /

b) préparation du $(C_6D_5)_3^{13}COH$ / 94 /

c) réaction du $(C_6D_5)_3^{13}COH$ avec $HCOOH$ / 95 /.

2. Dérivé organo-stanné : Ph_4Sn

Nous avons utilisé un produit vendu directement dans le commerce (ALFA)

3. Dérivés organo-phosphorés :

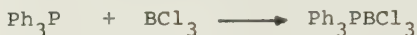
3.1 La triphénylphosphineborane et ses dérivés

a) Ph_3PBH_3 : la triphénylphosphineborane a été obtenue par réaction de la triéthylaminoborane avec la triphénylphosphine / 96 /



b) Ph_3PBD_3 : a été synthétisé par réaction d'échange entre la triphénylphosphineborane et $(C_6H_5)_3NBD_3$.

- c) Ph_3PBCl_3 : la triphénylphosphinetrichloroborane a été synthétisée par réaction directe de la triphénylphosphine avec BCl_3 / 63 /



De manière tout à fait identique, nous avons obtenu le dérivé marqué ^{10}B en faisant la réaction avec du $^{10}\text{BCl}_3$ (96% , de 20th Century Electronic Ltd).

- d) Ph_3PBF_3 : même principe que pour le dérivé chloré.

3.2. Autre dérivé phosphoré : $[\text{Ph}_3\text{PNH}_2]^+\text{Br}^-$

Nous avons utilisé un produit commercial (Maybridge)

4. Dérivé organo-arsénié :

- a) $[\text{Ph}_3\text{As}-\text{CH}_3]^+\text{Cl}^-$: ce produit a été synthétisé par réaction de la triphénylarsine et du iodure de méthyle / 97 /



- b) $[\text{Ph}_3\text{As}-^{13}\text{CH}_3]^+\text{Cl}^-$: même principe, en utilisant du iodure de méthyle- ^{13}C (90 % , de Merk Sharp and Dohme)

Les dérivés chlorés ont été obtenus par passage sur résine échangeuse d'ions.

BIBLIOGRAPHIE

- / 1 / F.A. PANETH et W. HOFEDITZ
Ber. 62 , 1335 (1929)
- / 2 / N.J. FRISWELL et B.G. GOWENLOCK
Adv. Free Rad. Chem. 1 , 39 (1967) , 2 , 1 (1968)
- / 3 / A. ABRAGAM et M.H. L. PRYCE
Proc. Roy. Soc. A , 203 , 135 (1951)
- / 4 / M. IWASAKI
J. Magn. Res. 16 , 417 (1974)
- / 5 / A.J. STONE
Proc. Roy. Soc. A , 271 , 424 (1963)
- / 6 / H. M. McCONNELL
J. Chem Phys. 24 , 762 (1956)
- / 7 / P.W. ATKINS, N. KEEN et M.C.R. SYMONS
J. Chem. Soc. 250 (1963)
- / 8 / H.M. McCONNELL et J. STRATHDEE
J. Mol. Phys. 2 , 129 (1959)
- / 9 / C. FROESE
J. Chem. Phys. 45 , 1417 (1966)
- / 10 / J.H. MACKEY et D.E. WOOD
J. Chem Phys. 52 , 4914 (1970)
- / 11 / R.E. WATSON et A. FREEMANN
Phys. Rev. 123 , 521 (1961)
- / 12 / R.G. BARNES et W.V. SMITH
Phys. Rev. 93 , 95 (1954)
- / 13 / C.A. COULSON
Volume Commémoratif Victor Henri, Contribution
à l'étude de la structure moléculaire (1948)
- / 14 / T. BERCLAZ, J. DIOLOT, M. GEOFFROY et L. GINET
J. Phys. E : Sci. Instr. 10 , 871 (1977)
- / 15 / D.S. SCHONLAND
Proc. Phys. Soc. 73 , 788 (1969)

- / 16 / F. JAMES et M. ROOS
CERN Program Library, subroutine MINUITS
- / 17 / J. RINZEL et R.E. FUNDERLIC
CERN Program Library, subroutine ALLMAT
- / 18 / C.R. BYFLETT, D.P. CHONG, J.A. HEBDEN, C.A. McDOWELL
J. Magn. Res. 2 , 69 (1970)
- / 19 / J.A. HEBDEN
Quantum Chemistry Program Exchange , prog. no 192
- / 20 / R.A. SERWAY, S.S.L. CHAN et S.A. MARSHALL
Phys. Stat. Sol. (B) 57 , 269 (1973)
- / 21 / B.R. HOLLEBONE
J. Chem. Soc. A 3008 (1971)
- / 22 / B.R. HOLLEBONE
J. Chem. Soc. Dalton 1889 (1974)
- / 23 / T. BERCLAZ et M. GEOFFROY
Chem. Phys. Let. 42 , 268 (1976)
- / 24 / T. BERCLAZ et M. GEOFFROY
Ibid. 52 , 606 (1977)
- / 25 / M. GEOFFROY et E.A.C. LUCKEN
Helv. Chim. Acta 52 , 813 (1970)
- / 26 / M. GEOFFROY, L. GINET et E.A.C. LUCKEN
Chem. Phys. Let. 38 , 321 (1976)
- / 27 / P.B. AYSCOUGH, A.P. McCANN et R. WILSON
Proc. Chem. Soc. 16 (1961)
- / 28 / K. SCHREINER, A. BERNDT et F. BAER
Mol. Phys. 26 , 929 (1973)
- / 29 / H.S. JARRETT et G.J. SLOAN
J. Chem. Phys. 22 , 1784 (1954)
- / 30 / F.C. ADAM et S.I. WEISSMANN
J. Am. Chem. Soc. 80 , 2057 (1958)
- / 31 / S.V. KULKARNI et C. TRAPP
Mol. Phys. 17 , 209 (1969)

- / 32 / M. KARPLUS et H.A. FRAENKEL
J. Chem. Phys. 35 , 1312 (1961)
- / 33 / C. RICHE et C. PASCARD-BILLY
Acta Cryst. 830 , 1874 (1974)
- / 34 / E.T. STROM, G. UNDERWOOD, et D. JURFOWITZ
Mol. Phys. 24 , 901 (1972)
- / 35 / P. ANDERSEN
Acta Chim. Scand. 19 , 629 (1965)
- / 36 / P. ANDERSEN et B. KLEENE
Ibid. 21 , 2599 (1967)
- / 37 / P. CHIEH et J. TROTTER
J. Chem. Soc. A 911 (1970)
- / 38 / S.A. FIELDHOUSE, A.R. LYONS H.C. STARKIE
et M.C.R. SYMONS J. Chem. Soc. Dalton 1966 (1974)
- / 39 / H.U. BUSCHAUS, M. LEHNIG et W.P. NEUMANN
J. Chem. Soc. Chem. Comm. 129 (1977)
- / 40 / A. HUDSON, M.F. LAPPERT et P.W. LEDNOR
J. Chem. Soc. Dalton 2369 (1976)
- / 41 / L. BONAZZOLA, N. LERAY et J. RONCIN
Can. J. Chem. 55 , 1617 (1977)
- / 42 / P.W. ATKINS et M.C.R. SYMONS
The Structure of Inorganic Radicals Elsevier (1967)
- / 43 / R.J. BOOTH, S.A. FIELDHOUSE, H.C. STARKIE
et M.C.R. SYMONS J. Chem. Soc. Dalton 1506 (1976)
- / 44 / R. V. LLOYD et M.T. ROGERS
J. AM. Chem. Soc. 95 , 2459 (1973)
- / 45 / R.L. POWELL et C.D. HALL
J. Am. Chem. Soc. 91 , 5403 , J. Chem Soc. B, 213 (1971)
- / 46 / A. BEGUM, J.H. SHARP et M.C.R. SYMONS
J. Chem. Phys. 53 , 3756 (1970)
A.R. LYONS et M.C.R. SYMONS
J. Am. Chem. Soc. 95 , 3483 (1973)
- / 47 / B. LIEBICH
Communic. person.

- / 48 / R.C. CATTON, M.C.R. SYMONS et H.W. WARDALE
J. Chem. Soc. A 2622 (1969)
- / 49 / R.D. SPRAGUE et F. WILLIAMS
Mol. Phys. 20 , 375 (1971)
- / 50 / T.A. CLAXTON, M.J. GODFREY et N.A. SMITH
J.Chem. Soc. Faraday II , 68 , 181 (1972)
- / 51 / M.T. ROGERS et L.D. KISPERT
J. Chem. Phys. 46 , 221 (1967)
- / 52 / M. GEOFFROY, E.A.C. LUCKEN et C. MAZELINE
Mol. Phys. 28 , 839 (1974)
- / 53 / M. GEOFFROY , L. GINET et E.A.C. LUCKEN
Mol. Phys. 34 , 1175 (1977)
- / 54 / E.A.C. LUCKEN et C. MAZELINE
J.Chem. Soc. A , 439 (1967)
- / 55 / M. GEOFFROY, L. GINET et E.A.C. LUCKEN
Mol. Phys. 28 , 1289 (1 74)
- / 56 / T. BERCLAZ et M. GEOFFROY
Mol. Phys. 32 , 815 (1976)
- / 57 / C.A. JACKEL et W. GORDY
Phys. Rev. 176 , 443 (1968)
- / 58 / L. PAULING
J. Chem. Phys. 51 , 2767 (1969)
- / 59 / C. HESSE, N. LERAY et J. RONCIN
Ibid. 57 , 749 (1972)
- / 60 / J.E. BENNET et J.A. HOWARD
Chem. Phys. Let. 15 , 322 (1972)
- / 61 / T. BERCLAZ et M. GEOFFROY
Mol. Phys. 30 , 549 (1975)
- / 62 / A. BEGUM, A.R. LYONS et M.C.R. SYMONS
J. Chem. Soc. A 2290 (1971)
- / 63 / M.A. BEG et H.C. CLARK
Can. J. Chem. 40 , 283 (1962)

- / 64 / A.L. ALLRED
J. Inorg. Nucl. Chem. 17 , 215 (1961)
- / 65 / A. HORSEFIELD, J.R. MORTON et D.H. WHIFFEN
Mol. Phys. 4 , 275 (1961)
- / 66 / M. GEOFFROY et E.A.C. LUCKEN
Ibid. 24 , 335 (1972)
- / 67 / M. GEOFFROY et E.A.C. LUCKEN
Ibid. 22 , 257 (1971)
- / 68 / P.A. DOBOSH
Quantum Chemistry Program Exchange , No. 141
- / 69 / W. GORDY et R. COOK
Microwave Molecular Spectra Interscience (1970)
- / 70 / G. CAZZOLI, P.G. FAVERO et A. DAL BORGIO
Mol. Spectra 50 , 82 (1974)
- / 71 / G.W. EASTLAND et M.C.R. SYMONS
J. Chem. Soc. Perk. II , 833 (1977)
- / 72 / J.E. DRAKE et M.C.R. SYMONS
J. Chem. Res. (M) 1764 (1978) , (S) 122 (1978)
- / 73 / J.P. MICHAUT et J. RONCIN
Can. J. Chem. 55 , 3554 (1977)
- / 74 / F. RAMIREZ et N. McKELVIE
J. Am. Chem. Soc. 79 , 5829 (1957)
- / 75 / R.D. BROWN et J.B. PEEL
Aust. J. Chem. 21 , 2605, 2617 (1968)
- / 76 / J. HIGUCHI
J. Chem. Phys. 50 , 1001 (1969)
- / 77 / E.L. MUTTERTIES, W. MAHLER et R. SCHMUTZLER
Inorg. Chem. 2 , 613 (1963)
- / 78 / S. TRIPPET 2nd IUPAC Conf. Phys. Org. Chem.
Noordwijkerhout, The Netherlands (1974)
- / 79 / T. GILLBRO et F. WILLIAMS
J. Am. Chem. Soc. 96 , 5032 (1974)

- / 80 / A. HASEGAWA, K. OHNISHI, K. SOGABE et M. MIURA
Mol. Phys. 30 , 1367 (1975)
- / 81 / T. BERCLAZ, M. GEOFFROY et E.A.C. LUCKEN
Chem. Phys. Let. 36 , 677 (1975)
- / 82 / N.S. DALAL, C.A. McDOWELL et R. SRINIVASAN
Mol. Phys. 24 , 417 (1972)
- / 83 / P. SCHIPPER, E.H.J.M. JANSEN et H.M.BUCK
"Topics in Phosphorus Chemistry" vol. 9 Intersc. (1977)
- / 84 / E.A.C LUCKEN
"Nuclear Quadrupole Constants" Academic Press London
- / 85 / E.A.C LUCKEN et C. MAZELINE
J. Chem. Phys. 48 , 1942 (1968)
- / 86 / D. SCHOEMAKER
Phys. Rev. 149 , 693 (1966)
- / 87 / Y.I. GORLOV et V.V. PENKOVSKY
Chem. Phys. Let. 35 , 25 (1975)
- / 88 / T. COOK, J.S. VINCENT, I. BERNAL et F. RAMIREZ
J. Chem. Phys. 61 , 3479 (1974)
- / 89 / Y. JEANIN
Communication person.
- / 90 / R. MOCCIA
J. Chem. Phys. 37 , 910 (1962)
- / 91 / H. HARTMANN, L. PAPULA et W. STREHL
Theor. Chim. Acta 21 , 69 (1971)
- / 92 / J. ALLEMAND et R. GERDIL
Abst. of the Intern. Congress of Crystallography
Amsterdam p. 130
- / 93 / C. BARET et L. PICHAT
Bull. Soc. Chim. Fr. 580 (1951)
- / 94 / A. J. KRESGE, N. LICHTIN, K.N. RAO et R.E. WESTON
J. Am. Chem. Soc. 87 , 437 (1967)
- / 95 / R. WAACK, M.A. DORAU, E.B. BALKEM et G.A. OLAH
Ibid. 88 , 1272 (1966)

- / 96 / R. BALWIN et R. WASHBURN
J. Org. Chem. 26 , 3549 (1961)
- / 97 / R. ARMSTRONG, N.A. GIBSON, J.W. HOSKING
et D.C. WEATHERBURY
Aus. J. Chem. 20 , 2771 (1967)

